

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Kristijan Strižak



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

Recikliranje otisaka termokromnih boja

Mentor:

doc.dr.sc. Sonja Jamnicki

Student:

Kristijan Strižak

Zagreb, 2015

ZAHVALE

Velike zahvale upućujem mentorici doc.dr.sc. Sonji Jamnicki, te asistentici mag. ing. oecoing. Marini Vukoje na stručnoj pomoći i uloženom vremenu tijekom izrade završnog rada.

Istraživanje u ovom radu izrađeno je u okviru projekta „Termokromne boje, stabilnost na svjetlu (molekularne promjene) i zdravstvena ispravnost“ (2014-2015) voditeljice prof. dr. sc. Mirele Rožić.

SAŽETAK

U završnom radu je provedeno recikliranje ofsetnih termokromnih boja procesom deinking flotacije. Termokromne tiskarske boje imaju drugačiji sastav od konvencionalnih ofsetnih tiskarskih boja, stoga je cilj ovog istraživanja utvrditi koliko se dobro one mogu reciklirati. U eksperimentalnom dijelu rada izvršeno je laboratorijsko otiskivanje triju različitih termokromnih tiskarskih boja, koje imaju različite temperature aktivacije i različite promjene obojenja. Za sve tri vrste boja korištena je ista tiskovna podloga – bijeli nepremazani papir. Nakon ubrzanog starenja, otisci su pomiješani u jednakim omjerima te su potom reciklirani metodom deinking flotacije u laboratorijskim uvjetima. Prilikom postupka recikliranja izrađeni su laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od razvlaknjene papirne mase (pulpe) u fazama prije i nakon provedene deinking flotacije. Također su izrađeni laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od pulpe dobivene razvlaknjivanjem neotisnutog bijelog papira radi izrade „slijepe probe“, odnosno referentnog uzorka.

Učinkovitost deinking flotacije evaluirana je mjerenjem optičkih karakteristika: ISO svjetline, CIE bjeline te zaostale efektivne koncentracije boje (ERIC) na svim izrađenim laboratorijskim listovima i uzorcima filter kolača, kao i pomoću slikovne analize. Također je na svim uzorcima izrađenim tijekom recikliranja određen udio vlage te količina zaostalog pepela žarenjem pri $525\pm 25^{\circ}\text{C}$.

Istraživanje je pokazalo loše rezultate, budući da je na recikliranim uzorcima detektiran mali porast svjetline i bjeline (za cca. 5% i 1 %) nakon provedene deinking flotacije. Slikovna analiza je pokazala kako je deinking flotacija iz razvlaknjene papirne mase uspjela eliminirati svega 12 % čestica dezintegrirane boje.

KLJUČNE RIJEČI

termokromna boja, deinking flotacija, recikliranje tiskarske boje, promjena obojenja

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Cilj rada	2
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Tiskarske boje.....	3
2.1.1. Sastav tiskarskih boja.....	3
2.2. Kromogene boje	6
2.3. Termokromne boje.....	7
2.3.1. Termokromne boje na bazi leuko bojila.....	9
2.3.2. Termokromne boje na bazi tekućih kristala	10
2.3.3. Postojanost termokromnih boja	11
2.3.4. Tehnike tiska termokromnih boja.....	12
2.4. Recikliranje papira	15
2.4.1. Deinking flotacija.....	16
2.4.2. Promjene svojstava recikliranog lista papira.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Plan rada i metodologija istraživanja	20
3.2. Korišteni materijali	21
3.3. Korištene metode i uređaji	24
3.3.1. Deinking flotacija.....	24
3.3.2. Izrada laboratorijskih listova i filter kolača.....	26
3.3.3. Mjerenje optičkih svojstava recikliranih papira	27
3.3.4. Određivanje količine zaostalog pepela žarenjem.....	28
3.3.5. Određivanje apsolutnog sadržaja vlage.....	29
3.3.6. Slikovna analiza	30

3.4. Rezultati istraživanja	31
3.4.1. Maseno iskorištenje postupka recikliranja	31
3.4.2. ISO svjetlina	32
3.4.3. CIE bjelina.....	34
3.4.4. ERIC	36
3.4.5. Vlaga i pepeo	37
3.4.6. Slikovna analiza	38
4. DISKUSIJA REZULTATA	40
5. ZAKLJUČAK.....	43
6. LITERATURA	44
7. POPIS SLIKA, TABLICA I GRAFOVA.....	46

1. UVOD

Termokromne tiskarske boje su tiskarske boje koje mijenjaju obojenje utjecajem promjene temperature. One mogu biti podijeljene prema trajanju promjene, i to na reverzibilne termokromne sustave, gdje je promjena boje višekratna i povratna, te ireverzibilne termokromne sustave, gdje je promjena boje jednokratna i trajna. Postoje više vrsta tiskarskih boja, a glavne razlike među njima su mogućnost promjene obojenja unutar vidljivog spektra, jednostavnosti primjene i točnosti indikacije temperature.

Svaka termokromna boja počinje reakciju, odnosno mijenja svoje obojenje na temperaturi aktivacije. Prema temperaturi aktivacije, termokromne boje mogu se podijeliti u tri osnovne skupine, a to su hladne, koje se aktiviraju na 10°C, one koje se aktiviraju na tjelesnoj temperaturi na 33°C, te tople, koje se aktiviraju na 45°C. Komponente takvih boja je potrebno inkapsulirati, kako bi se zaštitile od vanjskih utjecaja.

Primjena termokromnih tiskarskih boja je u današnje vrijeme najprimjetnija kod takozvane „pametne ambalaže“, gdje se te boje najčešće koriste kao indikatori svježine i temperature proizvoda. Također, termokromne tiskarske boje su vrlo korisne kod sigurnosnog tiska, gdje se mogu koristiti na čekovima, ulaznicama, receptima za lijekove i sl. U novije vrijeme, termokromne boje dobivaju ulogu i u komercijalnim svrhama – kao promotivni materijali, dekoracije, dizajnerska rješenja. Neki od takvih primjera su različite vrste temperaturnih indikatora – indikatori temperature prostorijske, indikator tjelesne temperature, indikatori namijenjeni aplikacijama na dječjoj opremi, indikatori razine sadržaja u spremnicima te temperaturni indikatori s posebnom namjenom, primjerice za detekciju radijacije.

1.1. Cilj rada

Ispitivanja provedena unutar ovog završnog rada imala su za cilj odrediti efikasnost recikliranja otisaka ofsetnih termokromnih boja metodom deinking flotacije.

Poznato je da se otisci konvencionalnih ofsetnih boja vrlo uspješno recikliraju metodom deinking flotacije, međutim, budući da se sastav termokromnih boja bitno razlikuje od sastava ofsetnih boja, za očekivati je da će se provedbom deinking flotacije dobiti drugačiji rezultati. Rezultati ovog istraživanja dat će korisne informacije o ekološkom aspektu korištenja termokromnih boja u grafičkoj industriji.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Tiskarske boje

Pod tiskarskom bojom podrazumijevamo supstancu koja posjeduje određeno obojenje i ima sposobnost da se u toku procesa veže za podlogu na koju se otiskuje. Tiskarske boje su složeni koloidni i/ili molekularni disperzni sustavi i sastavljeni su od pigmenata i/ili bojila, veziva (ulja, smola, otapala), punila (pomoćnog, zamjenskog pigmenta), otapala i dodataka, odnosno pomoćnih sredstava (sušila, voskova itd.). Pravilnim odabirom sastojaka dobivaju se boje željenih svojstava i kvalitete koja ovise o tehnici tiska, tiskovnoj formi, konstrukciji tiskarskog stroja, tiskovnoj podlozi, uvjetima rada i ostalim uvjetima. [1]

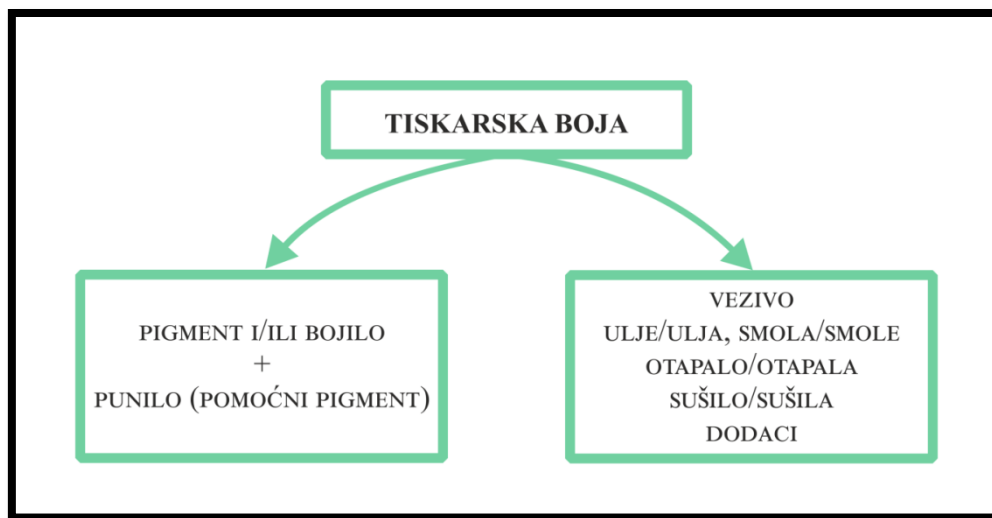
2.1.1. Sastav tiskarskih boja

Tiskarske boje sastavljene su od (slika 2):

- pigmenata i/ili bojila
- veziva (ulja, smole, otapala)
- punila (zamjenski pigment)
- otapala
- dodataka (sušila, voskova)



Slika 1. Tiskarske boje (CMYK)



Slika 2. Shematski prikaz sastava tiskarske boje

Pigmenti (*engl. pigment*) su krute, kemijski čiste tvari koje daju obojenje boji. Po prirodi su netopivi u vezivu, ali se u njemu moraju dobro dispergirati i dobro njime močiti. Pigmenti su u vezivu dispergirani u finom usitnjenju sve do nanometarskih čestica i s vezivom daju koloidne disperzije. Oni su osnovni sastavni dio tiskarske boje, vidljiv oku pri tisku. Od pigmenata se traži definirano obojenje, određena pokritnost, što veća svjetlostalnost, otpornost na povišenu temperature i razne kemikalije. Najvažnije svojstvo pigmenta je njegova boja, koja ovisi o apsorpciji, odnosno refleksiji vidljivog dijela spektra.



Slika 3. Pigmenti

Bojila (*engl. dye, dyestuff*) su krute organske tvari koje daju obojenje tiskarskoj boji. Bojila se, za razliku od pigmenata, potpuno otapaju u otapalu (vezivu) s kojima tvore molekularne disperzije. Zbog takvog disperziteta na molekularnoj razini, bojila su sjajna, vrlo izdašna i transparentna. Glavni nedostatak bojila je njihova mala molekularna masa, zbog koje nemaju pokritnu moć kao pigmenti, pa je boje koje ih sadrže potrebno tiskati u debljim slojevima.

Veziva (*engl. vehicle*) su tekuća sredstva za disperziranje tiskarske boje, odnosno nosioci pigmenta. Ono je zaduženo za nošenje pigmenta kroz sustav za bojenje tiskarskog stroja i osigurava prijenos boje na tiskovnu formu i druge cilindre, te prijenos i vezanje tiskarske boje na tiskovnu podlogu. Vezivo povezuje međusobno sve komponente boje. Moraju biti pripremljena tako da imaju mogućnost dobrog moćenja



Slika 4. Vezivo

pigmenta, da bi povezali tiskarsku boju u masu odgovarajuće konzistencije, te da boji daju neophodna kemijsko-fizikalna svojstva. Također, veziva moraju imati sposobnost i definiranu brzinu sušenja i to tek kada je boja na tiskovnoj podlozi. Po sastavu mogu biti različita ulja, otopina krute smole u ulju, otopina krute smole u organskom otapalu te emulzija vode i smole.

Punila (engl. extenders) ili pomoćni pigmenti tiskarskih boja su krute anorganske, kemijski čiste tvari prirodnog ili umjetnog podrijetla. Punila djelomično zamjenjuju skupe pigmente, te smanjuju cijenu i mijenjaju reološka svojstva tiskarskih boja. Punila u pravilu ne mijenjaju ton tiskarske boje, ali mogu smanjiti intenzitet obojenja. Po sastavu su zrnati, bijeli anorganski prašci i kao i pigmenti, netopivi su u vezivima. Zajedno s vezivima, punila daju transparentnu disperziju.

Otapala (engl. solvent) tiskarskih boja su tekuće organske, kemijski čiste tvari koje otapaju smolu (ili smole) tiskarskih boja. Njihova je uloga zadržavati smole tiskarskih boja u stabilnoj otopini (takvoj otopini da je smola otopljena i dalje se ne taloži) tijekom proizvodnje, skladištenja i tiska, sve do trenutke sušenja otiska. Nakon otiskivanja, otapalo bi trebalo ispariti u što kraćem vremenskom roku, osim otapala koje služe kao omekšivači tvrdih filmova otisaka koji u suhom filmu zaostaju neodređeno vrijeme. Najvažnija svojstva otapala su njegova jakost, te brzina isparavanja.

Dodaci tiskarskim bojama poboljšavaju određena svojstva boja ili otklanjaju nepoželjne pojave u tisku. Dodaci se trebaju lako povezati s vezivom ili gotovom tiskarskom bojom. Dodaci tiskarskih boja su sušila (sikativi), voskovi, ulja i masti, antioksidansi, tvari za močenje, mirisi itd.

Sušila (sikativi) su tvari koje se daju tiskarskoj boji u cilju poboljšanja njene sušivosti. Ona ubrzavaju sušenje tiskarskih boja koje se suše oksipolimerizacijom. Sušila sup o kemijskom sastavu organski spojevi. Efikasna su samo kad se upotrebljavaju u bojama koja sadrže ulja ili veziva koja oksidiraju i na površini otiska tvore suhi film.

Voskovi, ulja i masti se boji dodaju u optimalnim količinama kako bi se tiskarska boja “skratila”, odnosno da joj se smanji ljepljivost i sljepljivanja otisaka, te povećala otpornost otisaka na otiranje.

Antioksidansi se dodaju tiskarskoj boji jer brzo apsorbiraju kisik i time usporavaju oksidaciju sušivih ulja odnosno usporavaju sušenje tiskarske boje na valjcima.

Tvari za močenje pospješuju dispergiranje pigmenata u vezivu i sprječavaju aglomeraciju, odnosno zgrušavanje pigmenata.

Miris u boju se dodaje neposredno prije otiskivanja i njime se ne smiju promijeniti reološka svojstva boja. [2-4]

2.2. Kromogene boje

Kromizam je proces pri kojem dolazi do reverzibilne ili ireverzibilne promjene boje nekog spoja. Kromogeni materijali su vrlo učinkoviti, daju mogućnost brze vizualne ocjene te ne zahtijevaju dodatnu opremu za kontrolu i provjeru. Poznati su prirodni i sintetički dobiveni kromogeni materijali.

Kromogene tiskarske boje su one boje koje mijenjaju obojenje, odnosno ton boje pod nekim vanjskim utjecajem. Prema tome, kromogene tiskarske boje možemo podijeliti s obzirom na vrste vanjskog podražaja na koje reagiraju, a neke od njih su:

- termokromne boje (tiskarske boje koje mijenjaju obojenje pod utjecajem temperature)
- fotokromne boje (tiskarske boje koje mijenjaju obojenje pod utjecajem svjetla)
- halokromne boje (tiskarske boje koje mijenjaju obojenje pod utjecajem promjene pH vrijednosti)
- elektrokromne boje (tiskarske boje koje mijenjaju obojenje pod utjecajem promjene električnog polja koje djeluje u blizini),

- piezokromne boje (tiskarske boje koje mijenjaju obojenje pod utjecajem pritiska)
- biokromne boje (tiskarske boje koje mijenjaju obojenje pod utjecajem biokemijske reakcije)

Od svih tih boja, najčešće su u uporabi termokromne i fotokromne boje.

Osim podjele s obzirom na podražaj koji uzrokuje promjenu, mogu se podijeliti i s obzirom na trajanje same promjene, pa se prema tom kriteriju dijele na reverzibilne i ireverzibilne boje. Reverzibilne boje mijenjaju obojenje samo za vrijeme trajanja podražaja, dok ireverzibilne boje zadržavaju promijenjeno obojenje i nakon što podražaj prestane djelovati. Za primjenu takvih boja u tisku, kromogene materijale je potrebno zaštititi uglavnom mikrokapsulama koje su i do 10 puta veće od uobičajenih pigmenata u tiskarskim bojama. Mikrokapsule su, za razliku od pigmenata, potpuno netopive i inertne, što ima dodatan utjecaj na trajnost boje i otiska.

Takve boje imaju sve izraženiju primjenu u području tzv. “pametne ambalaže”, ali i u području sigurnosnog tiska te se pretpostavlja da će njihova primjena i dalje rasti. Kod pametne ambalaže se koriste za izradu vremensko-temperaturnih indikatora (TTI – time and temperature indicators), i indikatora svježine (FI – freshness indicators). Koriste se i kod RFID tehnologije (Radio frekventna identifikacijska tehnologija) za izradu složenih etiketa, kao nositelj većeg broja podataka o proizvodu, njegovom skladištenju, transport i roku trajanja. [5-6]

2.3. Termokromne boje

Termokromne boje su tiskarske boje koje spadaju u skupinu kromogenih tiskarskih boja. One mijenjaju obojenje prilikom izlaganja određenoj (određenim) temperaturama. Ta promjena klasificirana je kao dio termokromizma, što je bilo koja promjena u boji uslijed izloženosti određenoj temperaturi.

Termokromne boje mogu biti reverzibilne i ireverzibilne. Kod reverzibilnih termokromnih tiskarskih boja promjena boje je višekratna, a kod ireverzibilnih promjena boje je

jednokratna, odnosno trajna. Ireverzibilne boje mogu u početku biti nebojene ili obojene, a izlaganjem višim ili nižim temperaturama intenzivno se oboje ili prijeđu u neku drugu boju. Kada prijeđu u drugo stanje, pri hlađenju ili grijanju se više ne mogu vratiti u prvotno stanje. Najčešća primjena ireverzibilnih boja je u medicinske svrhe – kao indikator da je proizvod bio pravilno steriliziran te kao indikator svježine na ambalaži namirnica koje imaju kratak vijek trajanja.

Termokromni materijali mijenjaju boju pod utjecajem temperature. U laboratorijima su se počeli pojavljivati 60-ih godina prošlog stoljeća te su bili bazirani na tekućim kristalima. Korištenje i zaštita termokromnih materijala bila je komplicirana, no kada je došlo do mikrokapsulacije termokromni materijali su se brzo počeli razvijati. Pojavile su se termokromne tiskarske boje, papiri i bojila. To je prouzročilo zanimanje za termokromizam te su ubrzo bile otkrivene i druge skupine molekula koje imaju sposobnost obojenja.

Boje koje mijenjaju obojenje pod određenim uvjetima sve više pronalaze primjenu u granama kao što su zaštitni tisak, zaštita brenda, pametna ambalaža, marketing i tisak noviteta. Najveći komercijalni uspjeh su doživjeli u 70-ima kao tzv. prsteni raspoloženja (*engl. mood ring*) i tako su sve više nalazile primjene termokromnih boja na tržištu, i takve boje su postale funkcionalni dio raznih proizvoda. Pametna ambalaža koja je opremljena indikatorima izrađenih od ireverzibilnih termokromnih boja može dokazati održavanje potrebnih temperaturnih uvjeta tijekom skladištenja ili transporta osjetljivih dobara kao što su temperaturno osjetljivi lijekovi ili zamrznuta hrana. Termokromne tiskarske boje se također mogu koristiti u području sigurnosnih dokumenata kako bi se jednostavno i brzo utvrdio identitet te kako bi se sakrile informacije. Takva vrsta boja je zanimljiva i umjetnicima i dizajnerima, koji u njoj vide inspiraciju za kreiranje kreativnih dizajnerskih rješenja s mogućnostima interakcije i više funkcionalnosti. U komercijalne svrhe se također koriste kod dekorativnih šalica, promotivnih letaka, ukrasnih zidnih tapeta pa sve do nakita. Termokromizam se može pojaviti u različitim klasama polimera: termoplastima, duroplastima, gelovima, tiskarskim bojama, bojilima i svim tipovima premaza. Sam polimer s ugrađenim termokromnim aditivom može izazvati termokromni efekt. S fizikalnog stajališta porijeklo termokromnog efekta može biti raznoliko. Može se pojaviti kao karakteristika promjene u refleksiji svjetlosti, apsorpciji i/ili raspršenju s temperaturom.

Termokromne tiskarske boje s višom aktivacijskom temperaturom daju stabilnije i intenzivnije boje.

Termokromne boje mogu imati različite temperature aktivacije (T_A) prilikom kojih mijenjaju obojenje, primjerice: 10°C (hladno), 33°C (tjelesna temperatura) i 45°C (toplo). Na tržištu je dostupno nekoliko vrsta termokromnih boja, a neke od njih su boje na bazi otapala, boje na bazi vode i UV boje te se uglavnom koriste za sitotisak, ofset i fleksotisak. Dva osnovna tipa termokromnih tiskarskih boja su boje na bazi leuko bojila (najčešće se koriste) te boje na bazi tekućih kristala. [7-10]



Slika 5. Primjena termokromnih boja na limenci Coca Cole

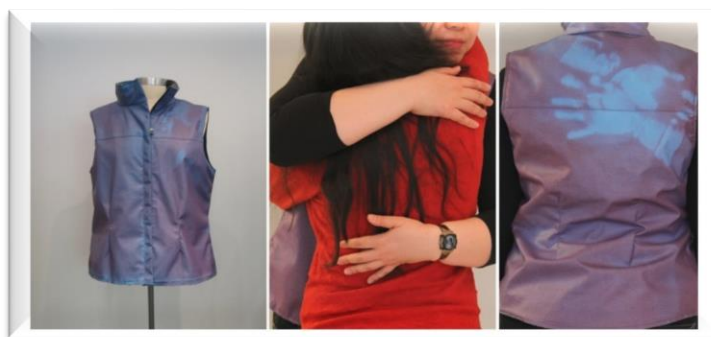


Slika 6. Primjena termokromnih boja na limenkama (toplo - hladno)

2.3.1. Termokromne boje na bazi leuko bojila

Reverzibilni termokromni organski materijali najčešće se sastoje od najmanje tri komponente, a to su bojila (koloranti), kolor razvijači i otapala. Za postizanje željenog efekta te su komponente pomiješane u definiranim omjerima i obično su ukapsulirane u svrhu zaštite. Promjena boje pojavljuje se kroz dvije reakcije, odnosno između bojila i razvijača te između otapala i razvijača. Prva od ove dvije interakcije prevladava pri nižim temperaturama na kojima se otapalo nalazi u krutom stanju, tvoreći obojenje u kompleksu

bojila i razvijaa. Povećanjem temperature, otapalo prelazi u tekući oblik i uzrokuje raspad kompleksa bojila i razvijaa, što sustav pretvara u bezbojno stanje. Prilikom ponovnog hlađenja, otapalo se stvrdne, a razvijaa i bojilo se vrata u prvobitno stanje. Kod ireverzibilnih boja na bazi leuko bojila, nema vraćanja u prvobitno stanje. Druga interakcija između razvijaa i otapala smatra se najbitnijom za postizanje termokromnih karakteristika s organskim materijalima. Temperatura na kojoj se događa proces obojenja i obezbojenja ovisi o temperaturi na kojoj se otapa otapalo i ona se naziva temperaturom aktivacije (T_A). Termokromne boje na bazi leuko bojila dostupne su u različitim temperaturama aktivacije, od -15°C do 65°C . Neke leuko tiskarske boje se mogu mijenjati iz jedne u drugu boju, a to se postiže bojama koje su kombinacija leuko bojila i procesnih tiskarskih boja. Također, moguće je korištenje mješavine termokromnih pigmenata različitih temperatura topljenja, gdje jedna komponenta mješavine blijedi postajući bezbojna otapanjem, a boja se mijenja u onu preostalu komponentu koja ima pigment više temperature topljenja. Budući da leuko bojila apsorbiraju svjetlo, moraju biti otisnute na što svjetlijoj podlozi, najbolje na bijeloj. [5,7]



Slika 7. Primjena termokromne boje na bazi leuko bojila na tekstilnom materijalu

2.3.2. Termokromne boje na bazi tekućih kristala

Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu biti otisnute na raznim materijalima, a za što bolji vizualni efekt boje preporuča se promatranje nasuprot crnoj pozadini. Kristali su krutine čije su molekule u nemogućnosti gibanja, no molekule tekućih kristala mogu se međusobno kretati. Do toga dovodi lagano zagrijavanje kojim započinje narušavanje

geometrije te se pojavljuju promjene u valnim dužinama reflektiranog svjetla i kristali mijenjaju boju. Tekući kristali obično omogućuju kontinuirano mijenjanje spektra boja u određenom rasponu temperature, a hlađenjem se kristali vraćaju u svoju prvobitnu boju. [5,7]



Slika 8. Primjena termokromne boje na bazi tekućih kristala na garnituri za sjedenje

2.3.3. Postojanost termokromnih boja

Budući da su termokromni pigmenti mikrokapsulirani, ne toleriraju se oštri mehanički uvjeti. Na funkcionalnost termokromnih boja mogu nepovoljno utjecati temperatura iznad otprilike 200-230 °C, UV zračenje te agresivna otapala. Vrlo su osjetljive na vrlo visoke temperature, pa proizvodi koji sadržavaju takve materijale moraju biti zaštićeni od neželjenog zagrijavanja. Problematika primjene termokromnih boja uvelike je povezana s otpornošću na svjetlo – u usporedbi s konvencionalnim bojama, termokromne tiskarske boje imaju vrlo slabu postojanost na UV zračenje te se tako danas koriste samo za primjene i proizvode koji se neće duže vrijeme izlagati direktnim vanjskim utjecajima, odnosno sunčevom svjetlu. Također, kod termokromnih boja veliku važnost igra i sam materijal na koji se otiskuje – važno je da podloga na koju se otiskuje ima iste karakteristike kao i sama osnova boje, odnosno da ima neutralan pH.

Najveći problemi vezani su za papir. Mnogo papira koji se danas proizvodi ima relativno nizak pH i mogu utjecati na mikrokapsulu. Nizak pH može uzrokovati ozbiljno propadanje kapsule u samo nekoliko tjedana. Zbog toga je važno uzeti u obzir taj kemijski aspekt i koristiti papir s neutralnom pH vrijednosti kada god je to moguće. [7]

2.3.4. Tehnike tiska termokromnih boja

Termokromne tiskarske boje s mikrokapsularnim „pigmentom“ danas se mogu otiskivati svim glavnim tehnikama tiska: ofsetom, sitotiskom, fleksotiskom i dubokim tiskom. Osim gotovih pripremljenih tiskarskih boja na izboru su i prah, odnosno pigmenti, ali i disperzije. Kao boje za plastične mase koriste se i one u obliku polimernih zrna. Pokritnost termokromnih boja je slaba pa su potrebni deblji nanosi boje kako bi se dobio bolji rezultat. Jedan nanos boje obično nije dovoljan kako bi se prekrila podloga. Zbog različitih tehnika tiska i debljine njihovog otiska, one daju različite rezultate. Najbolji otisak daje sitotisak, zatim duboki tisak, pa fleksotisak, dok najslabije rezultate daje ofset. Sitotiskom se boja protiskuje kroz mrežicu na materijal koji želimo otisnuti, i glavna prednost je što se može otisnuti na bilo koji materijal i format, pa je i područje primjene vrlo široko. Koristi se u komercijalne svrhe kao što su plakati, poster, naljepnice, znakovi, etikete itd. Također, koristi se i u ambalaži, za tisak na staklenim i plastičnim kutijama, kao i na papirnatim i plastičnim vrećicama. Također se njime mogu otisnuti CD-i i DVD-i, keramičke pločice, prijenosna računala i ostale komponente tiskane elektronike, te razni proizvodi tekstilne i umjetničke industrije. Kod sitotiska je moguće dobiti vrlo debeli sloj boje. Budući da su termokromne tiskarske boje pri specifičnoj temperaturi obojene, a iznad nje obojene, moguće ih je kombinirati s drugim termokromnim ili ostalim bojama te na taj način povećati i opseg boja.

Ofsetni tisak je glavni predstavnik plošnog tiska. On je indirektna tehnika tiska jer se slika s tiskovne forme na tiskovnu podlogu prenosi ofsetnim cilindrom. Zbog toga čestice pigmenata ofsetnih boja moraju biti manje nego one kod sitotiskarskih boja, jer na taj način imaju i veću mehaničku stabilnost. Kod termokromnih tiskarskih boja situacija je ista – takve ofsetne boje moraju imati manje kapsule nego sitotiskarske termokromne boje. Kod

ofsetnog tiska, tiskovne elementi i slobodne površine su gotovo u istoj ravnini. Boju prenose radi razlika u fizikalno-kemijskim svojstvima – tiskovni elementi su hidrofolni i oleofilni, te prihvaćaju na sebe tiskarsku boju, dok su slobodne površine hidrofilne i prihvaćaju na sebe otopinu za vlaženje. [7]

Tablica 1. Vrste termokromnih boja s obzirom na tehniku tiska i prikladne tiskovne podloge [7]

Vrste termokromnih boja	Prikladne tiskovne podloge	Karakteristike
Ofsetne boje za tisak na arke	Upojni papir, karton, ljepenka	Aplikacije kao etikete, naljepnice, karte i sl.
Boja za bakrotisak na bazi vode	Upojni papir, karton, ljepenka	Aplikacije kao etikete, naljepnice, karte i sl.
Boje za tampon tisak	Plastični materijali (ABS, poliamidi, polikarbonati, polietilen PE, polipropen PP), papir, karton, staklo, keramika	Na brojnim tiskovnim podlogama imaju prihvatljivu otpornost na abraziju ukoliko je sušenje provedeno u optimalnim uvjetima
Boja za fleksotisak na bazi vode	Upojni papir, karton, ljepenka	In-line tisak na papir, karton i ljepenu; za aplikacije kao što su naljepnice, karte i paneli; dobra otpornost na upojne podloge; lak ili laminate treba upotrijebiti ako se zahtijeva visok stupanj otpornosti
UV sušće fleksografske boje	Velik raspon tiskovnih podloga, uključujući plastike, papir, premazani papir, karton, ljepenka	In-line tisak - etikete, naljepnice, karte, kartoni, ljepenke; omogućuju da je boja potpuno suši nakon izlaganja UV svjetlu
Sitotiskarska boja na bazi vode	Upojni papir, karton, ljepenka	Aplikacije kao etikete, naljepnice, karte i sl.; otisci mogu imati mat efekt

Boje za sitotisak na bazi otapala	Velik raspon tiskovnih podloga uključujući plastike	Boja pokazuje dobru otpornost na otiranje
Epoksi boje za sitotisak	Staklo, keramika, plastika, metal (aluminij, nehrđajući čelik)	Jednom osušena, boja pokazuje veliku otpornost na abraziju i deterdžente. Pri tisku na staklo, boja u većini slučajeva stvara otisak otporan na sredstva za pranje posuđa.
UV sušće boje za sitotisak	Velik raspon tiskovnih podloga uključujući plastiku, papir, premazani papir, karton, ljepenka	Dobra otpornost na otiranje; ako se traži visok stupanj otpornosti, može se lakirati ili laminirati
Tekstilna boja za sitotisak na bazi vode	Tekstilne podloge	Po tiskanju posjeduju mat efekt; boja pokazuje otpornost prema suhim i mokrim uvjetima (npr. za ručno pranje)

2.4. Recikliranje papira

Industrijsko recikliranje otpadnog papira obuhvaća više postupaka od kojih su najvažniji prikupljanje i sortiranje starog papira, razvlaknjivanje, grubo prosijavanje, odbojavanje (deinking flotacija), ispiranje, fino prosijavanje, ispiranje, te eventualno ugušćivanje i konzerviranje.

Prikupljanje starog papira i transport: otpadni papir se sortira po klasama (razredima) te se zbija u bale, pa se takav transportira u tvornice papira.

Razvlaknjivanje (engl. pulping): kad jednom stigne u tvornicu papira, stari papir se najprije podvrgava razvlaknjivanju, čime se iz isprepletene papirne tvorevine izdvajaju pojedinačna vlakanca kao i aditivi koji su na papir dodani tijekom tiska i prerade. Proces se odvija u pulperima gdje se papirna masa miješa s vodom i kemikalijama pa se rotacijom propelera uz utjecaj kemikalija papirna vlakanca razdvajaju. Pri tom se također i tiskarska boja odvoji od vlakanaca u obliku sitnih čestica. (slika 9.)

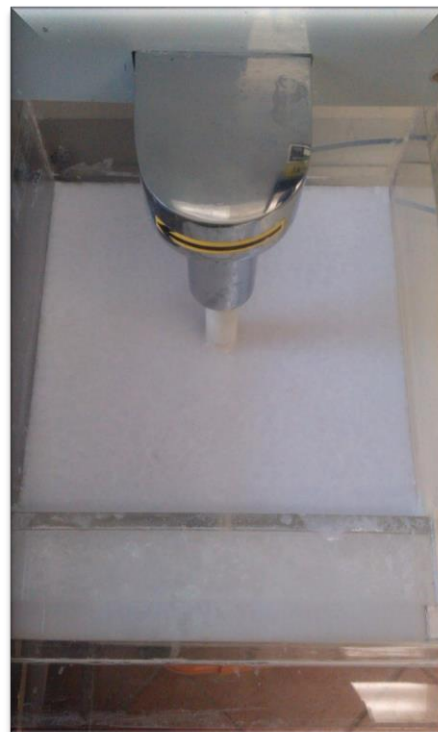


*Slika 9. Dezintegracija
(razvlaknjivanje) otisaka*

Prosijavanje se vrši prolaskom pulpe kroz sita definiranih promjera otvora, prilikom kojeg se nečistoće zadržavaju na situ a vlakanca slobodno prolaze kroz otvore (rupe ili proreze na situ do 0.10 mm širine). Danas se prosijavanje provodi pod pritiskom kako bi se izbjeglo začepeljivanje otvora sita. Time se iz suspenzije vlakanaca uspješno uklanjaju veće nečistoće npr. djelići plastike, stakla, špage, metalne spajalice i sl. [11-13]

2.4.1. Deinking flotacija

Deinking flotacija (slika 10.) je metoda uklanjanja nečistoća koja se primjenjuje u izradi određenih vrsta papira kao što su tiskovni papiri (npr. novinski ili magazinski), pisači ili higijenski, međutim rjeđe se koristi u izradi ambalažnih klasa papira i kartona. Postupak flotacije se odvija u specijalno dizajniranom uređaju – flotacijskoj ćeliji, u kojoj se hidrofobne čestice tiskarske boje ili tonera uklanjaju pomoću zraka koji se uvodi na dnu ćelije. Nastali zračni mjehurići putuju prema vrhu ćelije. Prolaskom kroz celuloznu suspenziju oni dolaze u dodir s disperziranim česticama nečistoća koje se za njih prihvaćaju. Na površini se stvara pjena koja se mora uklanjati u kratkim vremenskim razmacima. S pjenom se prvenstveno uklanjaju čestice tiskarskih



Slika 10. Flotacija

boja ili tonera ali i manji dio celuloznih vlaknaca. Flotacijom se uspješno uklanjaju hidrofobne čestice boje reda veličine od 15 do 150 μm , prema nekim autorima i od 10 do 100 μm , no najuspješnije se uklanjaju one reda veličine od 30 do 80 μm (Borchardt, J.K, 1994).

Ispiranje je postupak kojim se u struji vode iz celulozne suspenzije uklanjaju čestice boje, punila i ostale nečistoće veličine od otprilike 1 do 25 mikrometara. Pri ovom postupku na situ zaostaju vlaknaca dok nečistoće prolaze kroz otvore definiranih dimenzija. Učinkovitost ispiranja najveća je za čestice reda veličine od 5 do 15 mikrometara. Iz dobivenog filtrata izdvojene čestice uklanjaju se koagulacijom uz uporabu polimera. Ispiranjem se troše ogromne količine vode, zbog čega se ovaj postupak ne primjenjuje u Europi, nego trenutačno samo u Kanadi.

Dispergiranje i gnječenje, miješenje (*engl. dispersing and kneading*). Ovaj termomehanički proces, koji zapravo ne uklanja nečistoće, najprije se koristio za recikliranje ambalažnih papira i kartona u svrhu disperziranja (raspršivanja) čestica kao što su vosak i bitumen. Sada se učestalo rabi i u klasičnom deinking postrojenju. Vruće disperziranje (*engl. hot dispersing*) obavlja se nakon što se suspenzija ugusti na visoku konzistenciju (25-30%) kako bi se disperzirale zaostale nečistoće poput čestica laka, tonera ili ljepljivih čestica. Neki kontaminanti, poput ljepljivih čestica porijeklom iz etiketa i naljepnica imaju vrlo malu sposobnost disperziranja. Nakon ovog procesa pulpa se najčešće podvrgava izbjeljivanju peroksidima. [11-13]

2.4.2. Promjene svojstava recikliranog lista papira

Papiri proizvedeni od recikliranih vlakana razlikuju se od papira iz primarnih vlakana po mnogim karakteristikama.

U gruboj podjeli te razlike se mogu svrstati u optičke i fizikalne karakteristike. Uzrok tih razlika su prije svega promjene na samim vlaknima, a zatim i prisutnost raznih nečistoća koja se tokom recikliranja nedostavno uklanjaju iz pulpe. Pojačani naponi za efikasnijim uklanjanjem čestica nečistoća mogu se negativno manifestirati na gubitak mase, tj. maseno iskorištenje (*engl. yield*) čitavog procesa i time ga činiti manje ekonomičnim.

Budući da postupci prosijavanja i čišćenja pulpe tokom recikliranja mogu ukloniti samo određeni dio nečistoća, preostale nečistoće će se zadržati u suspenziji sekundarnih vlakana. Ako se među nečistoćama nalazi mnogo ljepljivih čestica slojevi papira namotani na rolu mogu se međusobno slijepiti, uzrokujući tako cijepanje trake papira tokom tiska. Ljepljive čestice često prate i otežavaju recikliranje. One najčešće potječu od ljepila koja u sustav ulaze sa sirovinom, starim papirom. Ljepljive čestice su često i uzrok nastanka rupa i pukotina u papiru na način da se zalijepe za sito papir stroja, pa kako se papirna traka kreće prema ostalim fazama na papir stroju, prešanju, sušenju, doradi, na mjestima na kojima su ljepljive čestice izostale ostaju pukotine na traci papira. Na taj način ova vrsta onečišćenja otežava rad na papir stroju, koji se mora često zaustavljati, čistiti i pregledavati.

Prisutnost onečišćenja u papiru proizvedenom od sekundarnih vlakana može također utjecati i na jakost papira, iako je u tom području daleko značajniji utjecaj promijenjenih svojstava samih vlakana. Čestice onečišćenja mogu svojom prisutnošću utjecati na vezivanje vlakno – vlakno. Vlakna u okolini takve čestice ne mogu se dobro međusobno povezati, pa nastaje pukotina u strukturi lista. Prilikom opterećenja papira u tisku, pogotovo tisku iz role, ovakva pukotina može utjecati na cijepanje čitave trake papira.

U recikliranim papirima prisutna je i određena količina sitnih čestica, (*engl. fines*) koje svojom prisutnošću mogu znatno utjecati na svojstva lista. Te sitne čestice definiraju se dimenzijom, tako se nazivaju sve one čestice u pulpi koje mogu proći kroz sito od 200 žica po inču.

Tek nakon dimenzionalne klasifikacije sitne čestice se razvrstavaju po vrsti, tj. porijeklu. One tako mogu biti sama kratka vlakna nakon mljevenja, nadalje to mogu biti krhotine vlakana i djelići stijenki vlakana, tzv. vlaknasti "fines" čije su dimenzije od 1 do 100 μm ; među sitne čestice spadaju i punila jer su čestice punila obično sitnija od 0,1 μm ; i na koncu manjim dijelom sitne čestice mogu zalutati u 4 reciklirani papir procesnom vodom kojom se stari papir razvlaknjuje u pulpu, a sačinjavaju je čestice tiskarske boje, polimeri i drugi aditivi iz prethodnog ciklusa.

Pokazalo se da se vlaknaste sitne čestice razlikuju po teksturi od ostalih sitnih čestica i da se u pulpi vlaknaste sitne čestice mogu grupirati u flokule i nakupine, te da čak mogu doprinijeti boljem vezivanju vlakana međusobno, jer se formiranjem lista smještaju u međuvlaknaste prostore i popunjavaju ih. Vlaknaste sitne čestice jednakog su sastava kao i vlakna, pa se dobro vežu i isprepliću s duljim vlaknima.

Za razliku od njih, utjecaj sitnih čestica punila potpuno je drugačiji, one dovode do smanjenja mehaničkih svojstava i to najviše indeksa prskanja, pa cijepanja, te prekidne dužine. Izraženije čupanje kod recikliranih papira u odnosu na papire iz primarnih vlakana također se tumači povećanom količinom sitnih čestica na površini takvog papira.

Utjecaj tiskarske boje na svojstva sekundarnog lista izrazito je prisutna kod optičkih svojstava recikliranog papira. Svjetlina papira se smanjuje dok opacitet raste zbog prisutnosti čestica neuklonjene tiskarske boje s jedne strane i porasta sadržaja pepela, tj. punila u recikliranom papiru s druge strane. Povećana prisutnost punila do koje dolazi unošenjem premazanog papira u pulpu možda bi trebala utjecati na porast svjetline recikliranog papira, međutim istovremeno s punilima u pulpi se povećava i količina tiskarske boje zbog koje se smanjuje svjetlina. Negativan utjecaj preostalih čestica tiskarske boje nadvladava svjetlinu punila usprkos tome što se količina punila u listu povećava. Utjecaj boje na smanjenje svjetline dominira nad utjecajem punila na njeno povećanje. Nakon deinking flotacije dolazi do povećanja svjetline laboratorijskih listova zbog uklanjanja boje flotacijom.

Čestice tiskarske boje u pulpi se najčešće sortiraju po svom najvećem promjeru. Efikasnost uklanjanja čestica boje s vlakana u pulpi različita je u svakoj fazi postupka, tako da se ispiranjem najbolje uklanjaju čestice do 10 μm , flotacijom one od 50 do 150 mikrometara, a čišćenjem veće čestice od preko 1000 μm . [11]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Plan rada i metodologija istraživanja

U radu je ispitana učinkovitost deinking flotacije otisaka dobivenih otiskivanjem ofsetnih termokromnih (TC) boja.

U praktičnom dijelu rada otisnute su tri različite ofsetne termokromne boje na bijelom nepremazanom papiru pri identičnim uvjetima tiska. Za sve tri vrste termokromnih boja korištena je ista tiskovna podloga. Tako dobiveni otisci zatim su podvrgnuti ubrzanom starenju u sušioniku u trajanju od 72 sata pri temperaturi od 60°C. Nakon starenja otisci su pomiješani u jednakim omjerima te su potom reciklirani metodom deinking flotacije u laboratorijskim uvjetima. Prilikom postupka recikliranja izradili su se laboratorijski listovi (*engl.* handsheets) i uzorci filter kolača (*engl.* filter pad) od razvlaknjene papirne mase (pulpe) u fazama prije i nakon provedene deinking flotacije. Također su izrađeni laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od pulpe dobivene razvlaknjivanjem neotisnutog bijelog papira (tiskovne podloge) radi izrade „slijepe probe“, odnosno referentnog uzorka.

Učinkovitost deinking flotacije evaluirana je mjerenjem optičkih karakteristika : ISO svjetline, CIE bjeline te zaostale efektivne koncentracije boje (ERIC) na svim izrađenim laboratorijskim listovima i uzorcima filter kolača, kao i pomoću slikovne analize. Također je na svim uzorcima izrađenim tijekom recikliranja određen udio vlage te količina zaostalog pepela žarenjem pri $525\pm 25^{\circ}\text{C}$.

3.2. Korišteni materijali

Za otiskivanje termokromnih boja korišten je bijeli nepremazani papir gramature 140 g/m². Karakteristike tiskovne podloge prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Karakteristike tiskovne podloge (bijelog nepremazanog papira)

Bijeli nepremazani papir						
Gramatura (g/m ²)	Debljina (mm)	Specifični volumen (cm ³ /g)	Glatkost (sek)	CIE bjelina (%)	ISO svjetlina (%)	Udio punila (%)
140	0,159	1,14	12,3	142,51	95,59	31,5

Za tisak su korištene tri offsetne termokromne boje namijenjene tisku na arke, jedna proizvođača CHAMELEON® (plava) i dvije proizvođača CTI® (zelena i vinsko crvena). Sve boje bile su na uljnoj bazi s leuko bojilima kao nositeljima obojenja. Njihove aktivacijske temperature iznosile su 27°C za plavu boju (Chameleon), 45°C za zelenu (CTI) i 63°C za vinsko crvenu boju (CTI). Sve boje karakterizirala je reverzibilna promjena obojenja. Za plavu boju bilo je karakteristično da se otisak nalazio u potpuno obojenom stanju 3°C ispod aktivacijske temperature, a iznad temperature aktivacije (>27°C) prelazio je u obezbojeno stanje. CTI boje počinjale su izbljeđivati 4°C ispod aktivacijske temperature, da bi iznad temperature aktivacije prelazile u drugu boju: zelena u žutu (>45°C), a vinsko crvena u plavu (>63°C).

Preporuka proizvođača bila je da se ove boje u standardnom ofsetnom tisku tiskaju u nekoliko slojeva, kako bi se postigao zadovoljavajući intenzitet obojenja na nepremazanim papirima kao preporučenim tiskovnim podlogama. Navedene boje jako su osjetljive na dnevno svjetlo, UV zračenje i atmosferilije te ih je preporučeno skladištiti na temperaturi ne višoj od 27°C.

Tablica 3. Usporedba termokromnih tiskarskih boja Chameleon i CTI

Svojstvo	Chameleon®	CTI®
Udio pigmenata	30±1,5 %	(nema podatka)
Veličina pigmenata	95% manje od 6 µm	(nema podatka)
Udio krute tvari	90 %	79 %
Otapala	Mineralni razrjeđivač (špirit)	(nema podatka)
Viskoznost	150 – 180 Poise	180 – 300 Poise
Preporučena tiskovna podloga	Nepremazani papir	Nepremazani papir

Otiskivanje papira provedeno je na stroju Prufbau Multipurpose Printability Testing System (slika 11).



Slika 11. Prufbau Multipurpose Printability Testing System

Uređaj je korišten u svrhu izrade laboratorijskih otisaka. Ovaj uređaj služi za probno otiskivanje i ispitivanje interakcije boje i tiskovne podloge pod različitim uvjetima (tlak, temperatura, brzina). Koristi se za otiskivanje na raznim materijalima. Tehničke značajke ovog uređaja su kontrola brzine tiska te kontrola debljine nanosa boja. Za potrebe otiskivanja na valjke za razribavanje s preciznom laboratorijskom pipetom nanosilo se 1,5 cm³ boje dok se otiskivanje provelo pri pritisku od 600 N. Nakon svakog otiskivanja na valjke za razribavanje dodalo se 0,1 cm³ boje kako bi osigurali isti nanos boje na svim uzorcima. Otisci su se sušili na zraku jedan cijeli dan nakon otiskivanja.

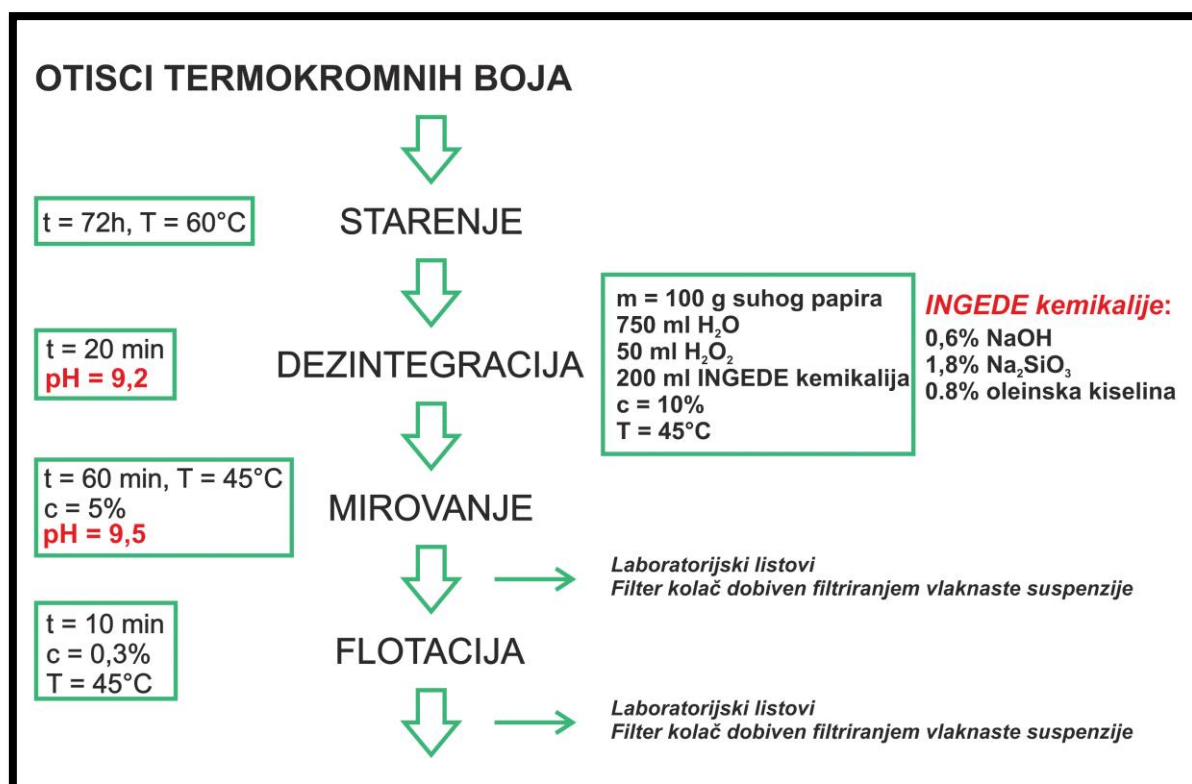


Slika 12. Izrada laboratorijskih otisaka

3.3. Korištene metode i uređaji

3.3.1. Deinking flotacija

Deinking flotacija otisaka termokromnih boja provedena je u laboratorijskim uvjetima prema standardu i proceduri opisanoj u INGEDE metodi 11p.



Slika 13. Shema kemijske deinking flotacije prema INGEDE metodi 11p

Papiri su bili otisnuti u punom tonu, a površina papira pokrivena otiskom u odnosu na ukupnu površinu papira iznosila je 37%.

Otisnuti uzorci su prije samog recikliranja bili podvrgnuti ubrzanom starenju koje je provedeno na način da su se isti stavili u sušionik i grijali na temperaturi od $60 \pm 3^\circ\text{C}$ u trajanju od 72 sata. Zatim su se tri grupe otisaka pomiješale u jednakim omjerima do mase od 100 g apsolutno suhog papira. Uzorci su se zatim pocijepali u komadiće veličine cca. $2 \times 2\text{ cm}$ i stavili u dezintegrator. Dodatkom 200 mL INGEDE kemikalija: 0.6% NaOH, 1.8%

Na_2SiO_3 , 0.8% oleinske kiseline (sve izraženo u postotnom odnosu na suhi uzorak papira), 50 mL vodikovog peroksida (H_2O_2) i 750 mL vodovodne vode (H_2O) konzistencija suspenzije je podešena na 10%. Ostvarena pH suspenzije bila je 8. Razvlaknjivanje je provedeno u trajanju od 20 minuta pri temperaturi od 45 °C. Nakon razvlaknjivanja, pH je iznosio 8-9. Nakon toga vlaknasta suspenzija je mirovala 60 minuta, te je zatim razrijeđena dodatkom 10500 mL vode kako bi joj se konzistencija smanjila na 0.8% i suspenzija pripremila za flotaciju. Suspenzija se potom flotirala u trajanju od 10 minuta pri temperaturi od 45 °C. Tijekom cijelog vremena trajanja flotacije s površine se ručno uklanjala pjena. Prikupljena pjena po završetku flotacije filtrirana je na Büchnerovom lijevku kako bi se moglo odrediti maseno iskorištenje postupka recikliranja (*engl.* Yield).



Slika 14. Deinking flotacija

3.3.2. Izrada laboratorijskih listova i filter kolača

Kako bi evaluirali učinkovitost deinking flotacije iz vlaknaste suspenzije nakon provedene dezintegracije (a prije flotacije) izrađeni su laboratorijski listovi prema TAPPI standardnoj metodi T 205, te je paralelno s tim provedena filtracija vlaknaste suspenzije na Büchnerovom lijevku, pa su na taj način izrađeni uzorci filter kolača od dezintegrirane pulpe. Na isti način su, izrađeni laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od pulpe nakon flotacije. Sve je obavljeno prema uputama i parametrima opisanim u INGEDE metodi br.1. Gramatura laboratorijskih listova iznosila je 45 g/m^2 , dok je gramatura filter kolača bila pet puta veća tj. iznosila je 225 g/m^2 . Osim izrade laboratorijskih listova i filter kolača od uzoraka pulpe prije i nakon provedene deinking flotacije, također su se na isti način izradili laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od neotisnutog nepremazanog papira (čiste tiskovne podloge). Nepremazani papir prethodno je razvlaknjen u dezintegratoru uz dodatak INGEDE kemikalija u istim omjerima i pri identičnim uvjetima pod kojim su se dezintegrirali otisnuti uzorci.

Laboratorijski listovi izrađeni su na uređaju za formiranje laboratorijskih listova PTI.



Slika 15. Uređaj za formiranje laboratorijskih listova PTI



Slika 16. Uzorci laboratorijskih listova i filter kolača

3.3.3. Mjerenje optičkih svojstava recikliranih papira

Nakon što su se izradile sve varijante laboratorijskih listova i uzoraka filter kolača na istima su provedena ispitivanja optičkih svojstava: ISO svjetline: stupanj refleksije difuznog svjetla valne duljine 457 nm s površine sloja uzorka (HRN ISO 2470), CIE bjeline (HRN ISO 11475), te zaostale efektivne koncentracije boje - ERIC (engl. Effective Residual Ink Concentration) (TAPPI T 567 pm-97).

Sva su optička svojstva izmjerena koristeći spektrofotometar Colour Touch 2 (slika 17).



Slika 17. Spektrofotometar Colour Touch 2

Stupanj svjetline (ISO svjetlina) određen je mjerenjem stupnja refleksije difuznog plavog svjetla ($\lambda=457$ nm) s površine uzoraka filter kolača i laboratorijskih listova. Za osvjetljenje je korišten iluminant C koji predstavlja ranu dnevnu svjetlost, a mjerenja su pri tom izvršena zasebno s uključenom i isključenom UV komponentom svjetlosti.

Isto tako, na površini laboratorijskih listova i filter kolača izrađenih u svim pojedinim fazama recikliranja određen je stupanj CIE bjeline ($D65/10^\circ$). Stupanj bjeline (%) određen je mjerenjem refleksije svjetlosti s površine laboratorijskih listova i uzoraka filter kolača u vidljivom području spektra. Za osvjetljenje je korišten iluminant D65 koji osim vidljivog dijela spektra također sadrži i UV komponentu svjetlosti, pa dobiveni rezultati korespondiraju s vizualnim dojmom papira promatranih pri vanjskom dnevnom svjetlu. Mjerenja su također izvršena zasebno s uključenom i isključenom UV komponentom svjetlosti.

ERIC se određuje mjerenjem stupnja apsorpcije svjetlosti valne duljine 950 nm na površini papira. U tom infracrvenom spektralnom području isključivo tiskarska boja apsorbira svjetlost, a ne lignin, bojila ili ostali koloranti koji su time isključeni iz rezultata istraživanja. Također se, odredio stupanj uklanjanja (eliminacije) boje – faktor IE_{ERIC} kako bi se utvrdila učinkovitost deinking flotacije.

3.3.4. Određivanje količine zaostalog pepela žarenjem

Na uzorcima filter kolača dobivenim od razvlaknjenog neotisnutog papira, kao i onima izrađenim od vlaknaste suspenzije prije i nakon flotacije te na uzorku filter kolača dobivenog filtracijom flotacijske pjene odredila se količina zaostalog pepela žarenjem na $525 \pm 25^\circ\text{C}$ (HRN ISO 2144). Sadržaj pepela u papiru, kartonu ili ljepenki je postotno izražen zaostatak nakon žarenja suhog uzorka na 525°C . Točna odvaga uzorka osušenog do konstantne mase žarena je u mufolnoj peći tijekom jednog sata. Žarenjem sva organska materija u papiru sagorijeva, pa se pepeo zaostao nakon žarenja sastoji od isključivo anorganskih tvari.

Masa uzorka koji se žario bila je približno 1 g (u apsolutno suhom stanju). Zaostala količina pepela bila je uglavnom veća od 20 mg kako je i propisano standardom.

Udio pepela izražen je s obzirom na početnu masu osušenog uzorka:

$$A = \frac{A_w}{B_w} \cdot 100 \quad [\%] \quad [1]$$

gdje je:

A – sadržaj pepela, [%]

A_w – masa pepela,

B_w – masa suhog uzorka.

3.3.5. Određivanje apsolutnog sadržaja vlage

Na uzorcima filter kolača u kojima je određen sadržaj pepela prethodno je određena i količina apsolutne vlage prema standardu Tappi T412. Apsolutni sadržaj vlage u papiru određuje se gravimetrijski nakon potpunog sušenja uzoraka papira u sušioniku na temperaturi od 105°±2°C. Izražava se kao postotni udio u masi uzorka prije sušenja (T 412).

Postotak vlage računa se prema formuli:

$$\text{Postotak vlage} = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} \cdot 100 [\%] \quad [2]$$

gdje je:

w₁ – masa klimatiziranog uzorka (pri 23°C i 50% relativne vlažnosti zraka),

w₂ – masa suhog uzorka.

3.3.6. Slikovna analiza

Metodom slikovne analize u skladu sa standardom ISO 15755:1999 određen je ukupni broj i veličina zaostalih čestica boje, kao i njihova ukupna površina u laboratorijskim listovima izrađenim prije te nakon provedene deinking flotacije. Za skeniranje je korišten skener Epson Perfection 2400 Photo, a skeniranje je provedeno pri rezoluciji od 600 dpi.

Skeniranjem je izvršena digitalizacija slike te je ona pretvorena u 8-bitnu sliku sastavljenu od 256 sivih tonova, pri čemu se svakom pikselu dodijelila vrijednost od 0 do 255, u skladu s njihovom refleksijom (0 predstavljajući crnu, a 255 bijelu boju). Pomoću programa Apogee Spec*Scan koji radi s automatskim podešavanjem praga (*engl.* Threshold) sive tonske vrijednosti, iz slike se eliminirala suvišna pozadina na način da su oni pikseli sa sivom vrijednošću unutar vrijednosti praga identificirani kao onečišćenja pa su stoga uklonjeni iz slike. Na kraju se tako dobivena binarna slika sastojala od isključivo bijele pozadine te crnih čestica nečistoća koji su se zatim analizirali po broju i veličini.

3.4. Rezultati istraživanja

3.4.1. Maseno iskorištenje postupka recikliranja

Kako bi se ocijenila učinkovitost deinking flotacije, najprije se odredilo maseno iskorištenje postupka deinking flotacije (*engl.* Yield, %). U recikliranju papira maseno iskorištenje predstavlja masu iskorištenog udjela vlakanaca poslije deinking flotacije u odnosu na masu ulaznog starog papira u postupku, izraženu postotno. Maseno iskorištenje predstavlja vrlo važan parametar u vrednovanju efikasnosti deinking flotacije budući da se flotacijom u pjenu uz čestice boje i punila iz pulpe izdvaja i određena količina vlakanaca. Time se, zapravo, ukazuje na postotni gubitak vlakanaca tijekom deinking flotacije, koji u laboratorijskim uvjetima ne bi smio biti veći od 20% [8].

Maseno iskorištenje čitavog postupka recikliranja odredilo se iz odnosa mase apsolutno suhog uzorka taloga pjene prema ulaznoj masi apsolutno suhih otisaka:

$$y = \left(1 - \frac{w_p}{w_A} \right) \cdot 100 \text{ [\%]} \quad [3]$$

gdje je:

y – maseno iskorištenje, [%]

w_p – masa pjene, [g]

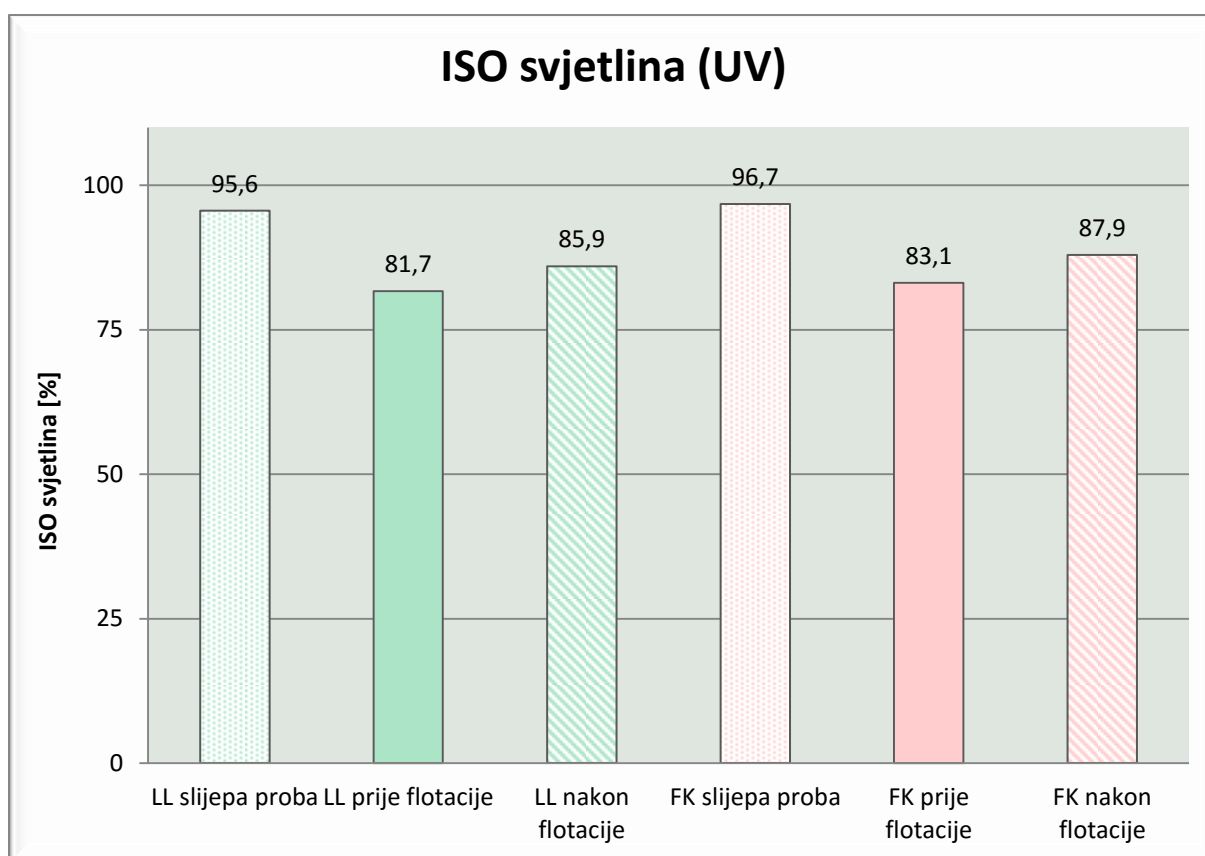
w_A – ulazna masa otisaka, [g]

Masa pjene iznosila je 4.3 g, dok je ulazna masa otisaka iznosila 102,5 g (na 100g apsolutno suhog otisnutog papira sa sadržajem vlage od 2.5%).

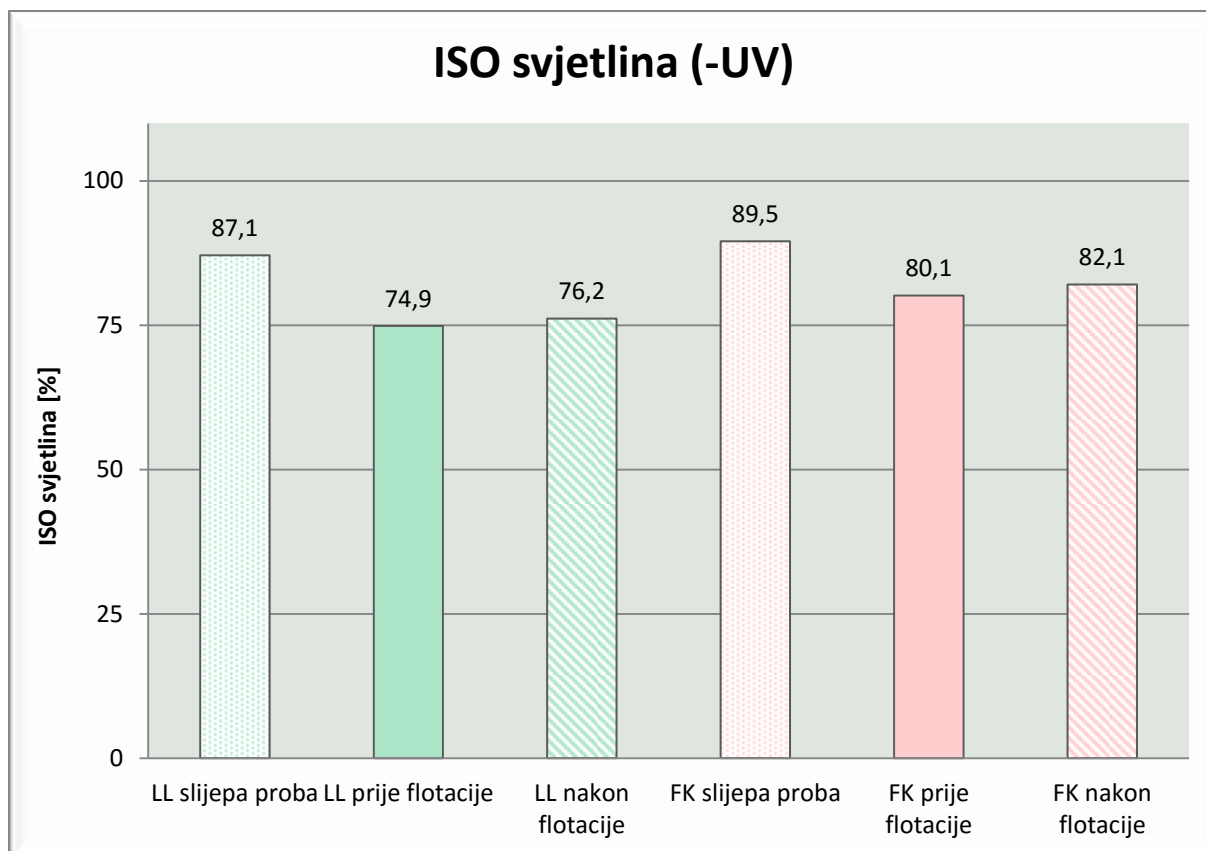
Kada se ti rezultati uvrste u navedenu formulu, maseno iskorištenje provedenog procesa deinking flotacije iznosilo je 95,80 %.

3.4.2. ISO svjetlina

Grafovima 1 i 2 prikazani su rezultati određivanja ISO svjetline mjerene pod izvorom zračenja C u uvjetima s uključenom (graf 1) i isključenom (graf 2) UV komponentom svjetlosti. Svjetlina je određena na čistom papiru (originalu), slijepoj probi laboratorijskih listova i filter kolača, te na laboratorijskim listovima i filter kolačima izrađenim prije i poslije flotacije. Svako mjerenje provedeno je 10 puta s gornje strane uzoraka. Rezultati prikazuju aritmetičku sredinu deset mjerenja.



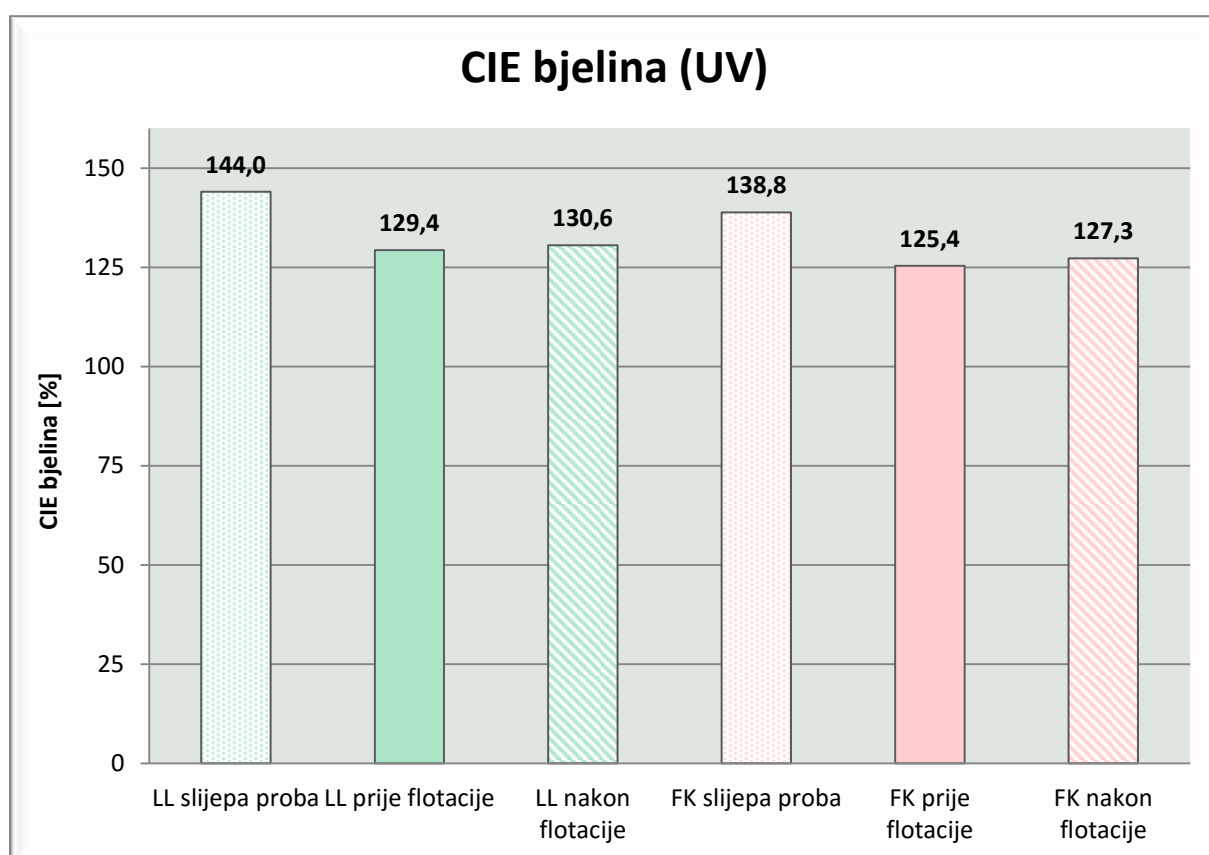
Graf 1. Rezultati određivanja ISO svjetline na uzorcima
(Legenda: LL – laboratorijski list; FK – filter kolač)



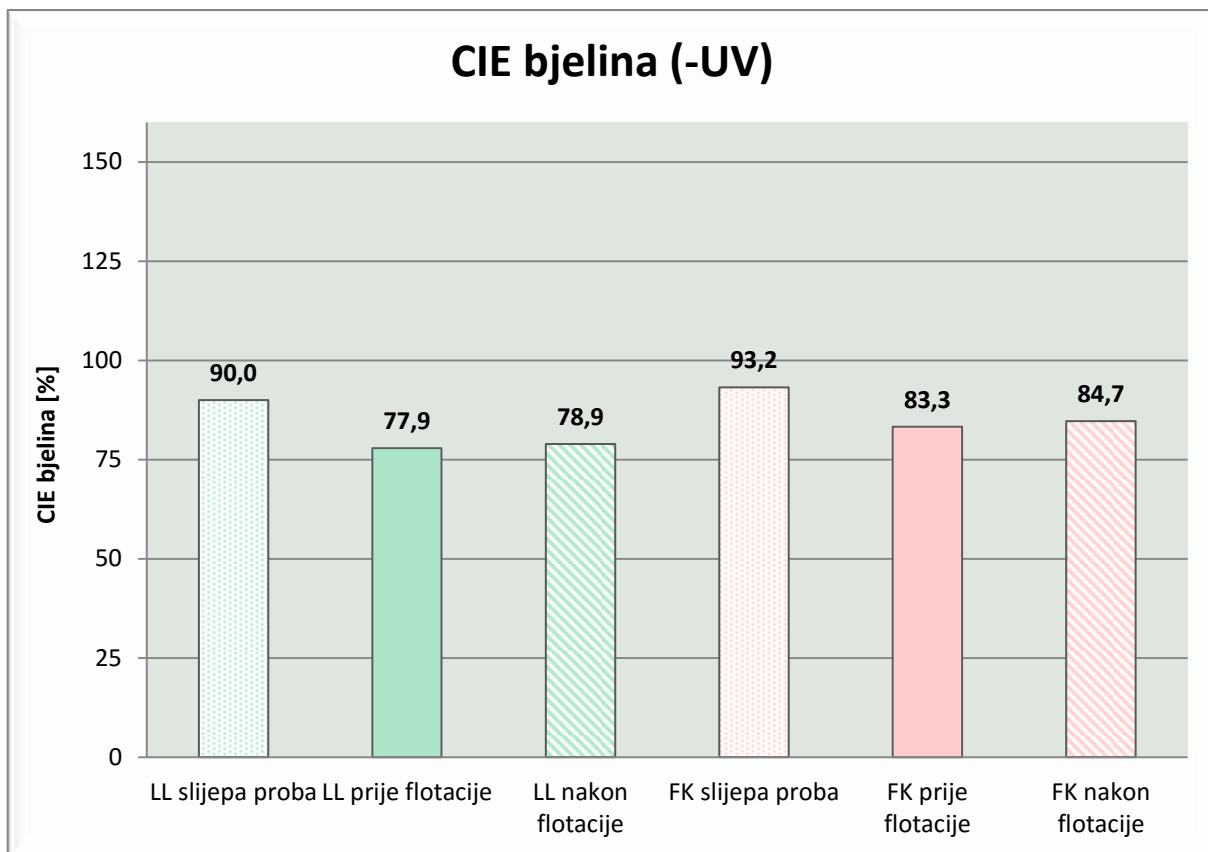
Graf 2. Rezultati određivanja ISO svjetline (bez UV komponente) na uzorcima
(Legenda: LL – laboratorijski list; FK – filter kolač)

3.4.3. CIE bjelina

Grafovi 3 i 4 prikazuju rezultate određivanja CIE bjeline pod izvorom svjetlosti D65/10° u uvjetima s uključenom (graf 3) i isključenom (graf 4) UV komponentom svjetlosti. Bjelina je određena na čistom papiru, slijepoj probi laboratorijskih listova i filter kolača, te na laboratorijskim listovima i filter kolačima izrađenim prije i poslije flotacije. Svako mjerenje provedeno je 10 puta s gornje strane uzoraka. Rezultati prikazuju aritmetičku sredinu 10 mjerenja.



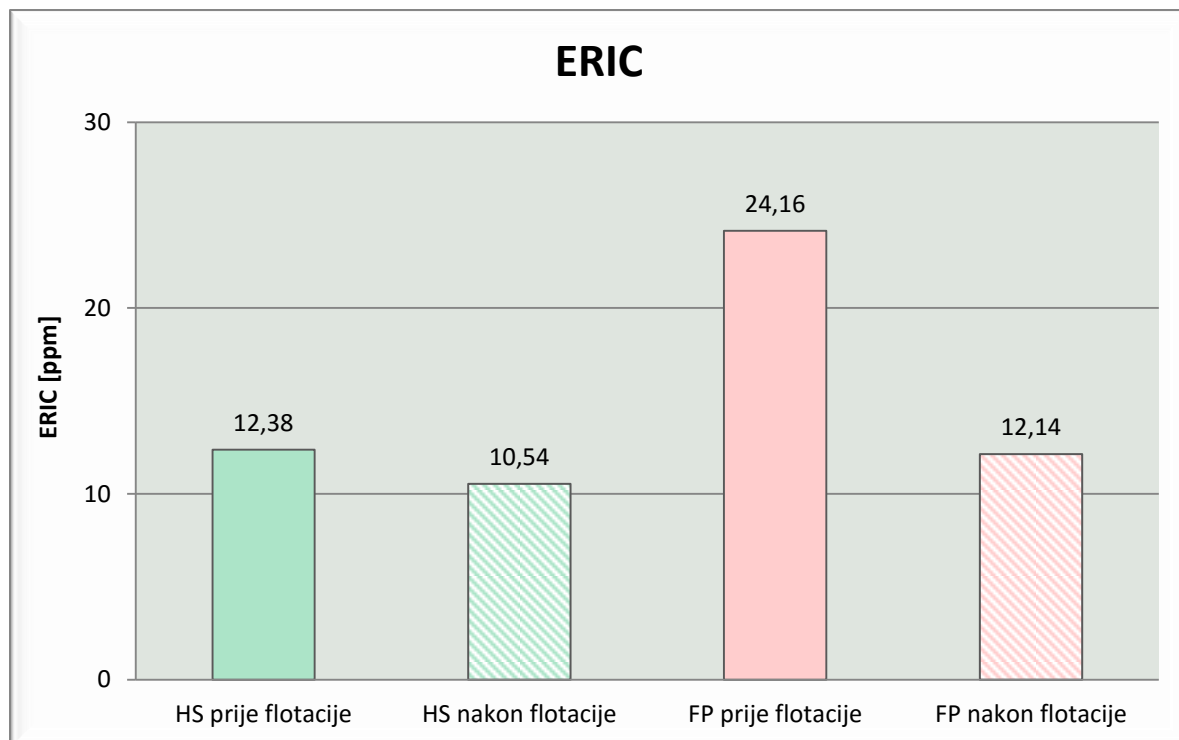
*Graf 3. Rezultati određivanja CIE bjeline na uzorcima
(Legenda: LL – laboratorijski list; FK – filter kolač)*



Graf 4. Rezultati određivanja CIE bjeline (bez UV komponente) na uzorcima
(Legenda: LL – laboratorijski list; FK – filter kolač)

3.4.4. ERIC

Na grafu 5 prikazani su rezultati određivanja zaostale efektivne koncentracije boje, odnosno ERIC-a. ERIC je izmjeren na laboratorijskim listovima i filter kolačima prije i poslije flotacije. Mjerenje je za svaku grupu recikliranih uzoraka provedeno po 5 puta s gornje strane uzorka. Rezultati prikazuju aritmetičku sredinu 5 mjerenja.



*Graf 5. Rezultati određivanja zaostale efektivne koncentracije boje (ERIC-a) na uzorcima
(Legenda: LL – laboratorijski list; FK – filter kolač)*

Iz dobivenih rezultata određen je stupanj eliminacije tiskarske boje, odnosno IE_{ERIC} prema jednadžbi:

$$IE_{ERIC} \text{ u } \% = \frac{ERIC_p - ERIC_f}{ERIC_p} \times 100 \quad [4]$$

Gdje je:

$ERIC_p$ - vrijednost određena na uzorcima prije flotacije (ppm)

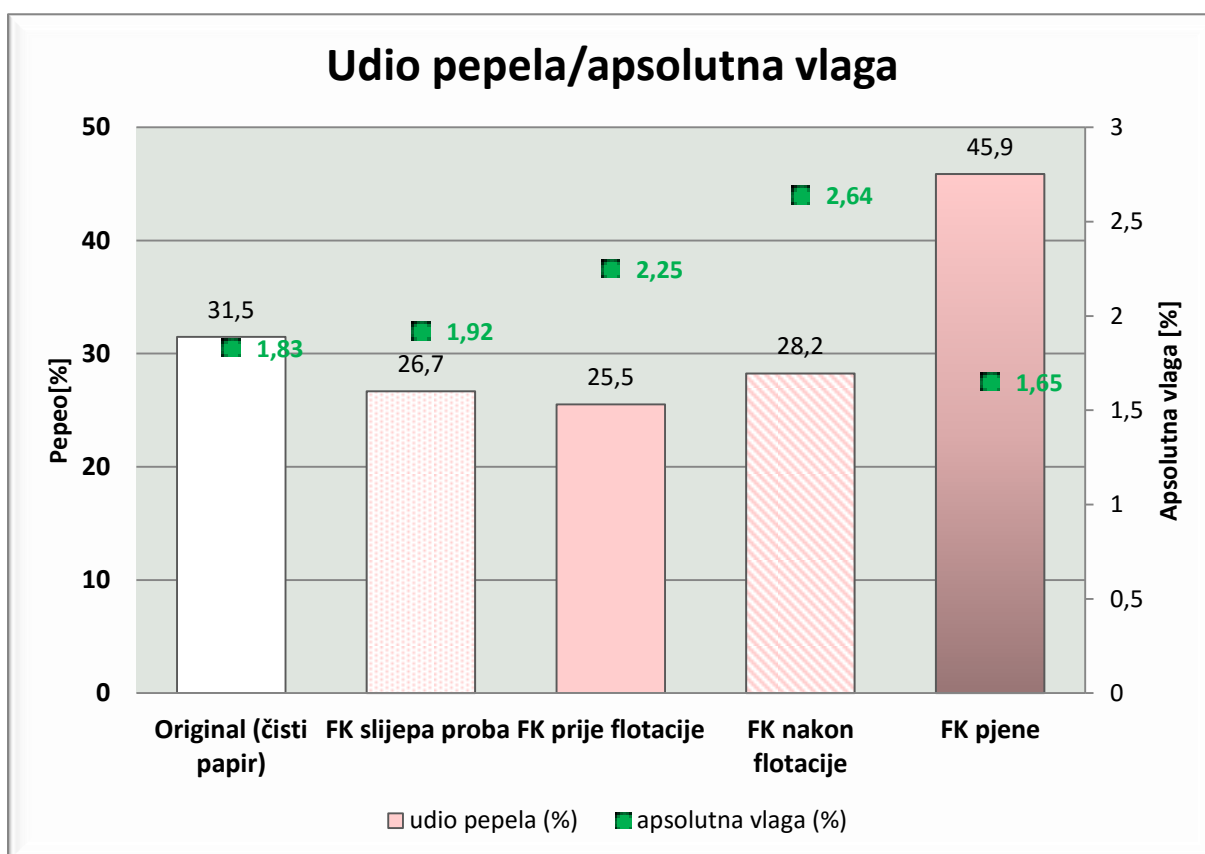
$ERIC_f$ - vrijednost određena na uzorcima nakon flotacije (ppm)

IE_{ERIC} - stupanj eliminacije tiskarske boje izražena u %

Stupanj uklanjanja tiskarske boje - IE_{ERIC} za laboratorijske listove iznosio je 14.86 %, a za filter kolače 49.74%.

3.4.5. Vлага i pepeo

Ispitivanje sadržaja pepela provedeno je isključivo na uzorcima filter kolača. Rezultati su prikazani grafom 6. Također se neposredno prije žarenja uzoraka na istima odredila količina vlage (apsolutni sadržaj vlage) što je također prikazano grafom 4.

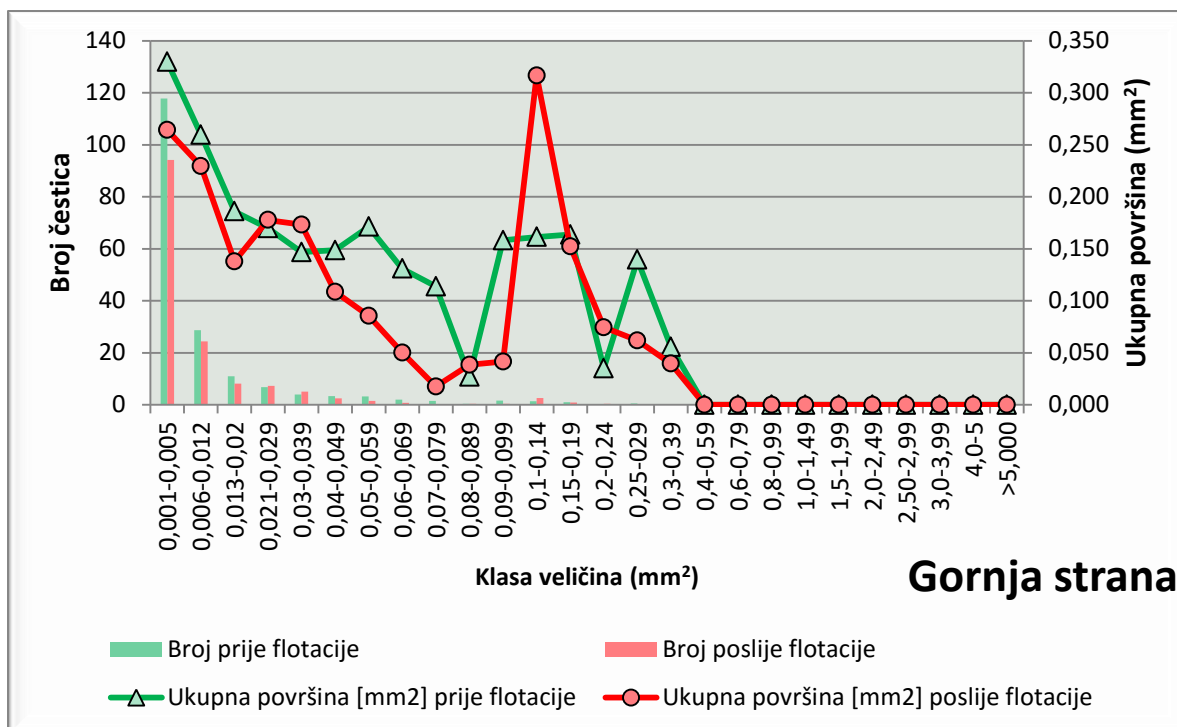


*Graf 6. Rezultati određivanja udjela pepela i apsolutne vlage na uzorcima
(Legenda: FK – filter kolač)*

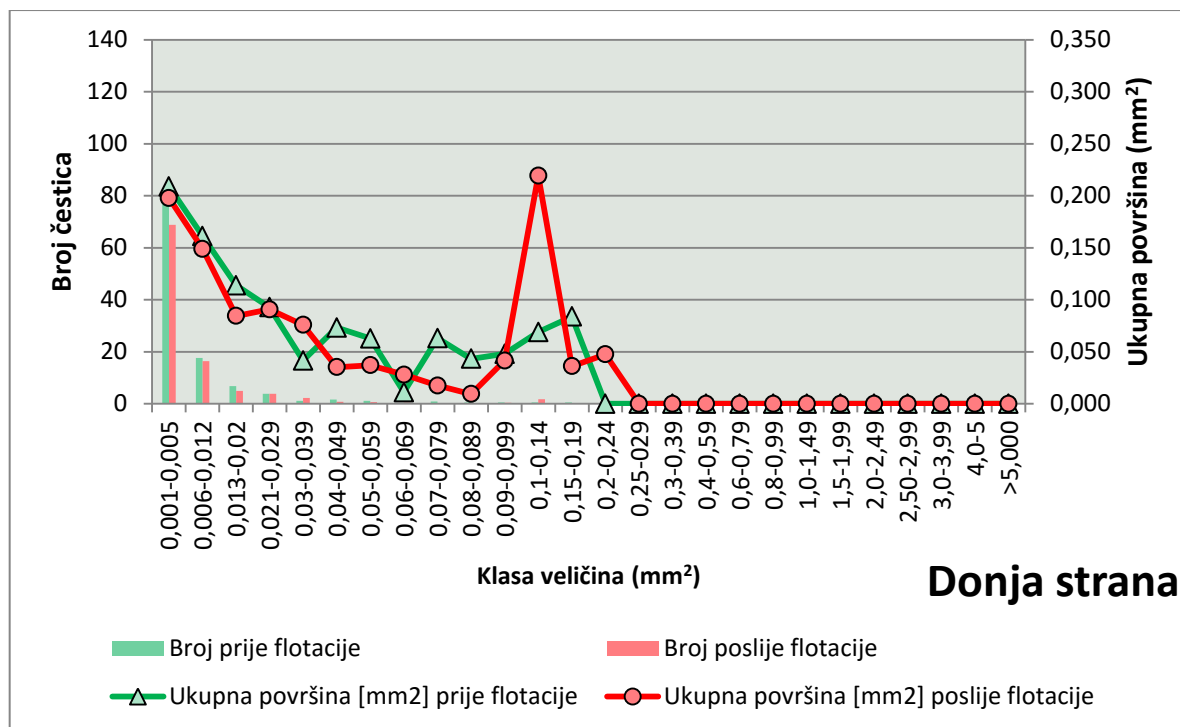
3.4.6. Slikovna analiza

Grafovima 7 i 8 prikazani su rezultati mjerenja slikovne analize. Analiza je izvršena na laboratorijskim listovima izrađenim prije i poslije flotacije. Za analizu su bila odabrana po 3 laboratorijska lista kojima se posebno analizirala gornja i donja strana, a na svakoj strani analiza je izvršena na 3 različita mjesta.

Na grafovima su prikazane aritmetičke sredine izvršenih mjerenja zasebno za gornju i donju stranu laboratorijskih listova. Grafovi prikazuju broj zaostalih čestica tiskarske boje raspoređen po klasama veličina kao i njihovu ukupnu površinu izraženu u mm^2 . Sumarni podaci prikazani su u tablici 4.



Graf 7. Slikovna analiza, gornja strana uzoraka laboratorijskih listova



Graf 8. Slikovna analiza, donja strana uzoraka laboratorijskih listova

Tablica 4. Slikovna analiza, podaci - ukupno

Podatak	Gornja strana	Donja strana
Broj čestica prije flotacije	184	115
Broj čestica poslije flotacije	149	101
Ukupna površina [mm2] prije flotacije	2,396	1,072
Ukupna površina [mm2] poslije flotacije	1,969	1,069

4. DISKUSIJA REZULTATA

Prilikom izračuna rezultata masenog iskorištenja postupka recikliranja dobivena je vrijednost od 95,8% što se smatra izuzetno dobrim rezultatom budući da iskorištenje laboratorijske deinking flotacije provedene na otisnutim nepremazanim papirima mora iznositi najmanje 80% [8].

Rezultati određivanja stupnja ISO svjetline pod uvjetima mjerenja s uključenom UV komponentom svjetlosti (graf 1) ukazuju kako je najmanja svjetlina detektirana na laboratorijskom listu prije flotacije (81.7%), te da se ona na laboratorijskim listovima povećala poslije flotacije za približno 5%. Isti trend primijećen je i u slučaju uzoraka filter kolača, prije flotacije svjetlina je na tim uzorcima iznosila prosječno 83.1%, a nakon flotacije narasla je za 5.8% u odnosu na početnu vrijednost. Ako se ti rezultati usporede s ciljanim vrijednostima svjetline koji su izmjereni na uzorcima slijepe probe i iznose cca. 96%, može se primijetiti da je povećanje svjetline nakon provedene flotacije zaista minimalno i odstupa od ciljane vrijednosti svjetline za 10-11%.

Kod mjerenja refleksije s isključenom komponentom UV svjetlosti primijećeno je još manje povećanje svjetline u pulpi nakon provedene flotacije (graf 2), pa se na laboratorijskim listovima nakon flotacije svjetlina povećala za samo 1.7% u odnosu na početnu vrijednost, a na uzorcima filter taloga za 2.4%. Odstupanje od ciljanih vrijednosti (svjetlina slijepih proba) su također u rasponu od 9-14%.

Iz rezultata određivanja stupnja CIE bjeline pod uvjetima mjerenja s uključenom UV komponentom svjetlosti (graf 3) uočava se da je razlika u bjelini među uzorcima laboratorijskih listova i filter kolača još niža nakon flotacije u usporedbi s rezultatima dobivenim mjerenjem svjetline i kreće se u rasponu povećanja od 1-1.5%. Bjelina laboratorijskih listova prije flotacije iznosila je 129.4%, dok je poslije flotacije izmjeren stupanj bjeline od 130.6%. Također bjelina na filter kolačima je prije flotacije iznosila 125.4%, dok je poslije flotacije iznosila 127.3%, dakle, došlo je do minimalne promjene bjeline prilikom procesa recikliranja i opet velikog odstupanja od ciljanih vrijednosti

bjeline izmjerenih na uzorcima slijepih proba koji su se kretali u rasponu od cca. 139-144%.

Kod mjerenja refleksije s isključenom komponentom UV svjetlosti primijećeno je još manje povećanje bjeline u pulpi nakon provedene flotacije (graf 4), pa se na laboratorijskim listovima nakon flotacije bjelina povećala za samo 1.3% u odnosu na početnu vrijednost, a na uzorcima filter taloga za 1.7 %. Odstupanje od ciljanih vrijednosti izmjerenih na uzorcima slijepih proba su također velike (evidentirano je odstupanje u iznosima od 10-14%).

Prilikom određivanja zaostale efektivne koncentracije boje (ERIC) izmjerene su vrijednosti na laboratorijskim listovima prije flotacije u iznosu od 12.38 ppm, a poslije flotacije u vrijednosti od 10.54 ppm, dok je kod filter kolača prije flotacije vrijednost bila 24.16 ppm, a poslije flotacije 12.14 ppm (graf 5). Iz dobivenih rezultata određen je stupanj eliminacije tiskarske boje koji je za uzorke laboratorijskih listova iznosio približno 15%, a za filter kolače približno 50%. Tako velika razlika u rezultatima izmjerenim na uzorcima filter kolača i laboratorijskih listova možda bi se mogla djelomično objasniti utjecajem gramature mjerenih uzoraka, budući da je gramatura filter kolača bila pet puta veća od gramature laboratorijskih listova.

Rezultati određivanja udjela pepela (tj. zaostalih anorganskih tvari) u uzorcima papira i filter kolača (graf 6) ukazuju kako je u originalnom neotisnutom papiru izmjeren postotak pepela od 31.5 % dok je sadržaj pepela u uzorku slijepe probe iznosio 26.7%. Pepeo u originalnom papiru potječe iz punila, pa se taj postotak zapravo izjednačuje sa sadržajem punila u papiru. Gubitak u sadržaju punila najvjerojatnije se dogodio zbog dezintegracije i tretiranja originalnog papira flotacijskim kemikalijama. Promatranjem udjela anorganskih tvari u pulpi prije i nakon flotacije može se primijetiti pomalo neobičan rezultat – nakon flotacije pepeo se nije smanjio, nego se, naprotiv, povećao za nešto više od 10% u odnosu na vrijednost prije flotacije. Obično se flotacijom iz pulpe ukloni i značajna količina anorganskih tvari te bi ta vrijednost zbog toga trebala biti manja, a ne veća nakon flotacije. To bi onda bilo u skladu s rezultatom koji je dobiven analiziranjem uzorka prikupljene

flotacijske pjene – u kojoj je izmjerena znatna količina anorganskih tvari – u postotnom udjelu od približno 46%.

Rezultati slikovne analize (grafovi 7 i 8) ukazuju da je na gornjoj strani evidentiran veći broj čestica i ukupna površina u usporedbi s donjom stranom. Do toga je najvjerojatnije došlo zbog ispiranja dijela dezintegriranih čestica tiskarske boje kroz okna sita prilikom formiranja laboratorijskog lista. Što se tiče raspodjele veličine čestica, ona je približno jednaka i na gornjoj i na donjoj strani.

Tiskarska boja se dezintegrirala uglavnom na vrlo sitne fragmente. Najveći broj čestica i prije i poslije flotacije su čestice klasa veličine od $0.001\text{--}0.005\text{ mm}^2$, a njih slijede ostale najmanje čestice – one od $0.006\text{--}0.012\text{ mm}^2$, pa one od $0.013\text{--}0.02\text{ mm}^2$ veličine. U većini slučajeva se broj čestica poslije flotacije smanjuje, dok su jedina iznimka čestice klasa veličine od $0.10\text{--}0.14\text{ mm}^2$, gdje se njihov broj povećava poslije flotacije, kao i čestice veličine od $0.030\text{--}0.039\text{ mm}^2$, osim što je povećanje kod tih čestica manje izraženo. Isti rezultat je primijećen i kod određivanja ukupne površine čestica, gdje je na grafu još primjetnija razlika u ukupnoj površini između čestica veličine od $0.10\text{--}0.14\text{ mm}^2$.

Na kraju, kod ukupnih podataka slikovne analize (tablica 4) uočava se kako je s gornje strane uzoraka evidentiran puno veći broj čestica te je njihova ukupna površina gotovo duplo veća. Također se može uočiti smanjenje broja čestica i s gornje i donje strane uzorka nakon flotacije – s gornje strane se smanjilo sa 184 na 149 česticu, a s donje sa 115 na 101 česticu. Odnos ukupne površine čestica prije i nakon flotacije također je u opadanju, tako je na donjoj strani evidentirano vrlo malo smanjenje s 1.072 mm^2 na 1.069 mm^2 , a na gornjoj nešto značajnije s 2.396 mm^2 na 1.969 mm^2 . Razlog u razlikama u rezultatima između gornje i donje strane moguće je objasniti ispiranjem čestica tiskarske boje s donje strane laboratorijskog lista radi utjecaja sita za formiranje uzorka.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju istraživanja koje je provedeno donesen je sljedeći zaključak.

Mjerenja ISO svjetline, CIE bjeline i efektivne koncentracije zaostale tiskarske boje (ERIC-a) pokazala su neučinkovitost ove metode recikliranja za ispitane otiske termokromnih boja, odnosno primijećen je nedovoljan porast svjetline i bjeline pulpe kao i nedovoljno smanjenje u količini zaostale tiskarske boje. Također, slikovna analiza pokazala je kako deinking flotacija nije bila dovoljno uspješna u eliminaciji dezintegriranih čestica tiskarske boje. Tako se nisu dovoljno uklonile najsitnije čestice tiskarske boje, a broj čestica srednjih veličina se čak i nešto povećao nakon flotacije.

Kao ukupni zaključak istraživanja provedenog u ovom radu može se ustanoviti da se navedene ofsetne termokromne tiskarske boje ne daju učinkovito reciklirati procesom deinking flotacije.

6. LITERATURA

1. *** http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_uvodno%20predavanje_2014_15.pdf – grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Tiskarske boje/Nastavni materijali/Predavanja/Uvodno predavanje - tiskarske boje, 05. kolovoz 2015.
2. *** http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_koloranti_2014_15.pdf - grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Tiskarske boje/Nastavni materijali/Tiskarske boje/Predavanja/Koloranti tiskarskih boja, 05. kolovoz 2015.
3. ***[http://materijali.grf.unizg.hr/media/Veziva%20TB%20\[Compatibility%20Mode\].pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/Veziva%20TB%20[Compatibility%20Mode].pdf) - grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Tiskarske boje/Nastavni materijali/Tiskarske boje/Predavanja /Veziva tiskarskih boja, 05. kolovoz 2015.
4. ***<http://materijali.grf.unizg.hr/media/PGM%20vjezba%203%20Termokromne%20tiskarske%20boje.pdf> - grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Tiskarske boje/Nastavni materijali/Vježbe/Koloranti tiskarskih boja, 05. kolovoz 2015.
5. *** https://en.wikipedia.org/wiki/Chromogenic_color_print, *Chromogenic_color_print*, 05. kolovoz 2015.
6. ***<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Kromogene%20tiskarske%20boje.pdf> - grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Primjena i ispitivanje grafičkih materijala/Nastavni materijali/Predavanja/Kromogene tiskarske boje, 05. kolovoz 2015.
7. Šprem L., (2014), *Otpornost termokromnih otisaka prema abraziji*, Završni rad, Grafički fakultet
8. Jamnicki S., (2011), *Evaluacija prikladnosti različitih klasa recikliranih papira za izradu zdravstveno ispravne prehrambene ambalaže*, Doktorski rad, Grafički fakultet
9. *** <http://www.wrap.org.uk/content/using-thermochromic-inks-reduce-household-food-waste-0> - wrap/*Using thermochromic inks to reduce household food waste*, 24. srpanj 2015.
10. ***<http://materijali.grf.unizg.hr/media/PGM%20vjezba%203%20Termokromne%20tiskarske%20boje.pdf> - grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Primjena i

ispitivanje grafičkih materijala/Nastavni materijali/ Vježbe/Termokromne tiskarske boje, 05. kolovoz 2015.

11. Lozo B., (2004), *Doprinos optimiranju kvalitete novinskog papira*, Magistarski rad, Grafički fakultet
12. ***<http://materijali.grf.unizg.hr/media/RECIKLACIJA%20PAPIRA.pdf> - grf/*Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Papir/Nastavni materijali/ Predavanja/Reciklacija papira*, 09. kolovoz 2015.
13. *** http://materijali.grf.unizg.hr/media/6.%20vjezba_Recikliranje%20papira.pdf - grf/*Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Papir/Nastavni materijali/ Vježbe/6. vježba – Recikliranje papira*, 20. kolovoz 2015.
14. Kulčar R., (2010), *Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja*, Doktorski rad, Grafički fakultet
15. ***<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Slikovna%20analiza.pdf> - grf/*Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Primjena i ispitivanje grafičkih materijala/Nastavni materijali/ Vježbe/Slikovna analiza*, 15. kolovoz 2015.
16. ***<http://materijali.grf.unizg.hr/media/vjezbe%20boje/Boje.pdf> - grf/*Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Tiskarske boje/Nastavni materijali/Tiskarske boje/Vježbe/Priručnik iz vježbi iz kolegija tiskarske boje*, 05. kolovoz 2015.
17. *** <http://electronics.howstuffworks.com/gadgets/other-gadgets/thermochromic-ink.htm> - *thermochromic-ink*, 05. kolovoz 2015.
18. *** http://fotoproceni.grf.unizg.hr/media/Predavanja%20-%20Kvalitativne%20metode%20ispitivanja%20reprodukcije%20boja_2014.pdf – grf / *Katedra za fotografske procese/ Nastavni materijali/ Kvalitativne metode ispitivanja re. boja/Predavanja iz kvalitativnih metoda ispitivanja reprodukcije boja*, 14. kolovoz 2015.
19. ***http://materijali.grf.unizg.hr/media/6.%20vjezba_optika.pdf - grf/*Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Papir/Nastavni materijali/ Vježbe/6. vježba – Optička svojstva papira*, 20. kolovoz 2015.

7. POPIS SLIKA, TABLICA I GRAFOVA

SLIKE

SLIKA 1. - Tiskarske boje (CMYK) (str. 3.) -

<https://hdffreefoto.files.wordpress.com/2014/09/cmyk-cans-with-color-paint.jpg>

SLIKA 2. - Shematski prikaz sastava tiskarske boje (str. 3.)

SLIKA 3. - Pigmenti (str. 4.) -

http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_uvodno%20predavanje_2014_15.pdf

SLIKA 4. - Vezivo (str. 4.) -

http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_uvodno%20predavanje_2014_15.pdf

SLIKA 5. - Primjena termokromnih boja na limenci Coca Cole (str. 9.) -

<http://www.packagingconnections.com/downloads/news/cold%20activated%20can.jpg>

SLIKA 6. - Primjena termokromnih boja na limenkama (toplo - hladno) (str. 9.) -

<http://s2.plastech.pl/images/news/4499/pusz550.jpg>

SLIKA 7. - Primjena termokromne boje na bazi leuko bojila na tekstilnom materijalu (str. 10.) - https://theperceptionalist.files.wordpress.com/2013/05/catherinesarahyoung_isftalk-004.jpg

SLIKA 8. - Primjena termokromne boje na bazi tekućih kristala na garnituri za sjedenje (str. 11.) - <http://cdn7.feeldesain.com/feel/wp-content/uploads/2014/02/Thermochromic-Furniture-feeldesain.jpg>

SLIKA 9. - Dezintegracija (razvlaknjivanje) otisaka (str.15.)

SLIKA 10. – Flotacija (str. 16.)

SLIKA 11. - Prufbau Multipurpose Printability Testing System (str. 22.)

SLIKA 12. - Izrada laboratorijskih otisaka (str. 23.)

SLIKA 13. - Shema kemijske deinking flotacije prema INGEDE metodi 11p (str. 24.)

SLIKA 14. - Deinking flotacija (str. 25.)

SLIKA 15. - Uređaj za formiranje laboratorijskih listova PTI (str. 26.)

SLIKA 16. - Uzorci laboratorijskih listova i filter kolača (str. 26.)

SLIKA 17. - Spektrofotometar Colour Touch 2 (str.27.)

TABLICE

TABLICA 1. - Vrste termokromnih boja s obzirom na tehniku tiska i prikladne tiskovne podloge (str. 13., 14.)

TABLICA 2. - Karakteristike tiskovne podloge (bijelog nepremazanog papira) (str. 21.)

TABLICA 3. - Usporedba termokromnih tiskarskih boja Chameleon i CTI (str. 22.)

TABLICA 4. - Slikovna analiza, podaci – ukupno (str. 39.)

GRAFOVI

GRAF 1. - Rezultati određivanja ISO svjetline na uzorcima (str. 32.)

GRAF 2. - Rezultati određivanja ISO svjetline (bez UV komponente) na uzorcima (str. 33.)

GRAF 3. - Rezultati određivanja CIE bjeline na uzorcima (str. 34.)

GRAF 4. - Rezultati određivanja CIE bjeline (bez UV komponente) na uzorcima (str. 35.)

GRAF 5. - Rezultati određivanja zaostale efektivne koncentracije boje (ERIC-a) na uzorcima (str. 36.)

GRAF 6. - Rezultati određivanja udjela pepela i apsolutne vlage na uzorcima (str. 37.)

GRAF 7. - Slikovna analiza, gornja strana uzoraka laboratorijskih listova (str. 38.)

GRAF 8. - Slikovna analiza, donja strana uzoraka laboratorijskih listova (str. 39.)